وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الكيمياء

دراسة مقارنة في كفاءة استرداد Ni^{+2} و Cd^{+2} من بطاريات نيكل–كادميوم باستخدام طرائق كيميائية مختلفة وتحديد الظروف المثلى

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم–جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات الحصول على درجة

الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

محمد جبار محمد السعدي

بكالوريوس علوم في الكيمياء/ جامعة ديالى 2014

بإشراف

م.د. اريج علي جار الله

أ.م.د.احمد مهدي سعيد

1438ه

2017 م

1-1 العلاقة بين الأنسان والبيئة

أن العلاقة السلبية بين الأنشطة البشرية والبيئة في العصور المتقدمة أدت إلى أنتشار ظاهرة خطيرة من ظواهر البيئة والتي أدت إلى تسارع اهتمام العالم بها ورغبته في التعرف عليها وتقليل إخطارها التي تصيب المجتمع الأنساني والبيئة التي يعيش فيها إذ معاملة الأنسان منذ بدايته تختلف عن معاملته في وقتنا هذا خصوصا عند عدم علمه أو معرفته للأضرار الناتجة والتي يمكن أن تسبب خلل في التوازن البيئي وتقلل أو تأثر على موارده الطبيعية ومن هذه الظواهر مثل ظاهرة استنزاف الأوزون والاحتباس الحراري وزيادة الملوحة في التربة وتسمم الكائنات الحية وغيرها من الظواهر الخطرة التي يمكن أن تنتج من تلوث البيئة[1]. ويمكن تعريف البيئة بأنها "العوامل الخارجية التي يستجيب لها الفرد أو المجتمع استجابة فعلية اجتماعية كالعوامل الجغرافية والمناخية من حرارة ورطوبة والعوامل الثقافية والاجتماعية التي تسود وتؤثر على حياة الفرد والمجتمع"[2]. ويعرف التلوث بأنه "عملية تدنيس العالم الطبيعي بملوثات ناتجة من نشاطات البشر التي تتغلغل أو تتمركز في البيئة إذ يحتمل أن تسبب أضرار للبشر أوالكائنات الحية"[3]. وهنالك تعريف يقول بأن التلوث"هو أضافه المواد أو مصادر الطاقة الضارة إلى البيئة والتي تؤدي على نحو مباشر أو غير مباشر إلى تعرض صحة الأنسان ورفاهيته إلى الخطر" [4]. كما يعرف التلوث على أنه" التغيرات التي تطرأ على عنصر أواكثر من عناصر البيئة ويكون من شأنه الإضرار بحياة الكائن الحي ويضعف من قدرة البيئة على مواصله أنتاجها"[5]. ويمكن تعريفه ايضا بأنه عبارة عن "التأثيرات غير المرغوب بها والتي توثر على مكونات البيئة الفيزيائية والكيميائية والحيوية وبالتالي تؤثر على السلسلة الغذائية وما يتبعها من أضرار في صحة الأنسان بصورة مباشرة أو غير مباشرة" [6]. أو هو "أي تغيير في المواصفات الطبيعية لعناصر البيئة الرئيسة على اثر ترسيب مركبات كيمياوية معقدة يصعب تحليلها بالتربة خلال حركة المياه أو ترسيب مواد

مشعة اصطناعية تقوم برفع المستوى الاشعاعي للاشعاع الطبيعي بشكل يؤدي إلى اضطراب التوازن الطبيعي مما يؤثر على حياة الكائنات الحية ومحيطها البيئي[7].

1-2 المشاكل البيئية وأسبابها

أن العصر الذي نعيشه الأن والذي يزداد فيه التطور الصناعي والتقنيات الالكترونية أدى إلى زيادة التقدم الهائل في الصناعة أو ما يعرف بالثورة الصناعية والتي تشمل الأجهزة الالكترونية كالحاسبات، والهواتف واثناء تطور هذه الثورة ظهرت مشكلة مرافقة لهذا التطور وهي مشكلة التلوث البيئي واستنزاف مصادر الثروة في مختلف أنحاء العالم وخاصة في الدول التي يكثر فيها الأنتاج الصناعي أما بسبب حدوث أخطاء في تصنيع المواد الكيميائية أو أنعدام التقنيات التي تهتم بمعالجة المخلفات الناتجة من نشاطات الأنسان المختلفة[8]. إذ تعد الأنشطة الصناعية التي يقوم بها البشر على سطح الأرض من اسباب التلوث البيئي خصوصا نتيجة إزدهار هذا العصر بسبب التقدم الذي أحرزته الصناعة التي أوصلت العالم إلى مستوى علمي وحضاري[9]. وتزداد المشكلة بازدياد اعداد السكان والتي تؤثر على موارد الطبيعة مثل عملية أزاله مساحات كبيرة من الغابات لتوفير المسكن كذلك عملية استخدام الأسمدة الكيماوية بصورة غير صحيحة مما ينتج عنها العديد من التأثيرات السلبية على البيئة [10].

1-3 أنواع التلوث

1-3-1 التلوث حسب درجة الخطورة

يمكن تصنيف التلوث حسب درجة الخطورة إلى ثلاث أصناف ، الصنف الأول التلوث المقبول وهذا النوع من التلوث ينتشر بصورة كبيرة على جميع مناطق الكرة الأرضية ولا

تصاحبه تأثيرات ضارة حتى القرن العشرين ويوجد في أمكان متعددة من العالم نظرا" لسهولة نقل هذا النوع من الملوثات بوسائل النقل سواء كانت وسائل بشرية أو مناخية ويمكن أن يصدر هذا النوع من التلوث نتيجة الأنشطة البشرية والتي ينتج عنها تلوث غير مؤذي لدرجة كبيرة وقابل للمعالجة بسهولة مثل الأنشطة الصناعية التي تنتج تلوث غير ملحوظ أو ملوثات عضوية يمكن معالجتها والتخلص منها بسهولة بواسطة عمليات المعالجة وذلك من الممكن أن تتواجد مثل هذه العمليات الصناعية داخل المدن وفي أي مكان، الصنف الثاني هو التلوث الخطر؛ وهذا النوع من التلوث سائد في كثير من الدول الصناعية التي تزداد فيها أنشطة التعدين مثل الدول التي تعتمد على مصادر الفحم والبترول كوقود ويمكن القول أن هذا النوع من التلوث له تأثير ضار وخطر على البيئة وعلى الكائنات الحية ودرجته أعلى من درجة التلوث المقبول ، والصنف الثالث من التلوث هو التلوث القاتل أو المدمر ويمكن أن نعد هذا النوع من التلوث من أخطر الملوثات على البشر إذ يفوق هذا النوع من التلوث الخطير والمقبول ويصل إلى حد القتل ومن أمثلة هذا النوع من التلوث هي الأنشطة شديدة الخطورة مثل المعامل الصناعية الضخمة التي أخذت مساحات واسعة وبالتالي تلحق ضررا" خطيرا" بالبيئة "كما حدث عند تفجير معامل تشرنوبيل عام 1986" [11].

1-3-2 التلوث حسب الوسط

يمكن تقسيم التلوث حسب الوسط إلى ثلاث أقسام تلوث الهواء، تلوث الماء، تلوث التربة. ويقصد بتلوث الهواء هو ذلك التلوث الحاصل نتيجة تلوث الهواء بالأبخرة والغازات والحرائق التي تنتج من المصانع والمدافئ المنزلية إذ يمكن تقسيم تلوث الهواء إلى قسمين، القسم الأول يمثل الغازات مثل غاز ثنائي أوكسيد الكاربون CO_2، غاز ثنائي أوكسيد

النيتروجين NO_2، وغاز ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2، والمركبات الهيدروكاربونية، والقسم الثاني من التلوث هي الدقائق العالقة في الجو. اما تلوث الماء؛ فيمكن أن يتلوث الماء من مصادر عديدة منها الصناعة ، النفط، استخدام المبيدات والأسمدة الكيماوية، والأمطار الحمضية، والحروب، وفضلات الحيوانات وينقسم إلى أربع أصناف؛ تلوث فسلجي، تلوث كيميائي، تلوث إحيائي ،تلوث فيزيائي، ويقصد بالتلوث الفيزيائي تغير في اللون والكثافة وغيرها أما التلوث الفسلجي مثل تغير بالطعم والرائحة، اما التلوث الكيميائي يمثل التلوث بالمواد العضوية وغير العضوية إذ تعدُ المواد العضوية مستهلكة للأوكسجين أما المواد غير العضوية مثل المعادن الثقيلة والأملاح التي تمييز بتأثير السمية[12]. أما التلوث بالتربة فينتج هذا النوع من التلوث من الاستخدام المفرط في الاسمدة والمبيدات الحشرية كذلك ينتج هذا النوع من التلوث من المواد الكيمياوية والمركبات العضوية والمعادن الثقيلة وعمليات الصهر والتي تصيب الطبقة الرقيقة من التربة وبالتالي تؤثر على المحاصيل الزراعية وتؤدي إلى تدميرها [5] .

1-3-3 التلوث حسب مصدر الملوثات

يمكن تقسيم التلوث اعتمادا على المصدر الذي يصدر منه إلى ست أنواع، التلوث الصناعي، التلوث الزارعي، التلوث الناتج من مصادر الصرف الصحي، التلوث الناتج من مياه الأمطار الملوثة، والتلوث الناتج من المفاعلات النووية، والتلوث الناتج من تسرب البترول إلى مياه البحار والمحيطات. ويمكن أن ينتج التلوث بمياه الصرف الصحي نتيجة المياه التي تنتج من المجاري والتي تكون سبب في المشاكل التي تصيب الصحة العامة في معظم الدول بسبب عدم تكامل شبكات مياه الصرف الصحي أو أنها غير موجودة أصلا، ومما لاشكّ فيه أن هذه

المياه تحتوي على نسبة عالية من المركبات العضوية والكائنات الدقيقة وهذه الكائنات والمركبات لها تأثير سلبي على كمية الأوكسجين أن ألقيت في مياه البحار والتي تسبب وفّيات العديد من الكائنات المتواجدة في مياه البحار بسبب الاختناق. اما التلوث الزراعي فيمكن أن ينتج من خلال الزراعة كالتلوث بالأملاح مثل كلوريد الصوديوم أو التلوث العضوي ،التلوث بالمبيدات الكيميائية. اما التلوث الناتج من مياه الأمطار، يمكن أن ينتج هذا النوع من التلوث نتيجة لسقوط مياه الإمطار الملوثة أو الممزوجة بالملوثات من الهواء مثل اكاسيد النيتروجين واكاسيد الكبريت التي تنتج من المناطق الصناعية على التربة مما يتسبب بتلوثها . التلوث الناتج من المفاعلات النوويه؛ يمكن أن ينتج هذا النوع من التلوث بسبب المفاعلات النووية أو محطات توليد الطاقة. التلوث الناتج عن تسرب البترول إلى البحار والمحيطات؛ ينتج هذا النوع من التلوث نتيجة لغرق السفن والناقلات في المياه ونتيجة لعمليات التنظيف[13]، ويعدُ التلوث الصناعي احد أنواع التلوث الذي يصيب المدن وذلك نتيجة لزيادة الأنتاج الصناعي وزيادة الحاجة إلى كثير من المواد الأولية مثل المعادن ومصادر الطاقة وغيرها إذ تطرح الصناعات (2100) مليون طن من المخلفات الصلبة و(338) مليون طن من النفايات الخطرة وهذه النفايات الناتجة من هذه الصناعات تعد نفايات خطرة جدا على صحة البشر وعلى المياه والهواء والتربة بسبب استخدام هذه المصأنع كميات كبيرة من المياه والتي تطرح بعد الاستعمال إلى الأنهار والبحيرات من غير معالجة مما يؤدي إلى تسبب أثار ضارة جدا بسبب احتواء هذه المياه على مواد سامة ومركبات عضوية [14].

1-3-4 التلوث الصناعي

تنتج الأنشطة الصناعية مواد ملوثة تختلف في أحجامها وأنواعها وتأثيرها على الأنسان والبيئة لذلك من الضروري الاطلاع على الحالة المادية لهذه الأنواع من الملوثات إذ يمكن تقسيم الملوثات الصناعية إلى ثلاث أصناف، الصنف الأول الملوثات الغازية مثل الادخنه والغازات

والأبخرة الناتجة من العمليات الصناعية، الصنف الثاني النفايات الصلبة والشبه الصلبة التي تنتج من عمليات الاستخلاص للمواد الأولية من مصادرها والمخلفات الصناعية الناتجة من عمليات التصنيع وعمليات توليد الطاقة وغيرها، الصنف الثالث الملوثات السائلة يشمل هذا النوع جميع النفايات السائلة مثل مياه المنظفات والتعقيم والتبريد والغسيل التي تنتج من الأنشطة الصناعية [15]، والتي يمكن أن يحدث أضرار في البيئة ولاسيما الماء والهواء إذ أن الأنشطة لها تأثير ضار على البيئة بسبب الأبخرة والغازات والأتربة الناتجة عنها كذلك الحوامض والدهون التي تنتج منها وتذهب عن طريق الأنهار إلى الأراضي الزراعية أو تستقر على التربة مما يغير من خصائصها، ويمكن أن يسبب التلوث الصناعي تلوث الهواء كالتلوث الناتج عن صناعة الاسمنت والطابوق إذ تبعث هذه الصناعات ملوثات مختلفة إلى الجو مثل أول أوكسيد الكربون وثنائي وكسيد الكربون والغاز المتطاير[16].

1-4 النفايات

يمكن عدّ النفايات من أهم المشاكل في الوقت الحاضر التي تواجهه أكثر دول العالم إذ أن زيادة أعداد النفايات يساهم بصورة مباشرة في زيادة التلوث البيئي والذي يتبعه مختلف المشاكل والأضرار على صحة الأنسان وموارده إذ أن هذه المشاكل أو النفايات تساعد على زيادة وأنتشار الإمراض المعدية وتقلل مستوى الرفاهية وزيادة نسبة الوفيات. ويمكن تعريف النفايات حسب اختلاف الدراسات التي تخص موضوع النفايات منها" هي المواد أو الأجسام المتعلقة بمختلف أوجه النشاط الأنساني والتي

يجب التخلص منها لأنهمار الحاجة منها أو هي المواد الصلبة أو شبه الصلبة المتولدة في المناطق السكنية والتجارية والصناعية والمرافق الرئيسية والخدمات البلدية وعمليات الأنشاء والهدم التي يتم التخلص منها على أنها عديمة النفع أو غير صالحة للاستعمال" [17]. ومنهم من يقول" بأنها مادة ذات قيمة اقتصادية معدومة أو

سالبة من وجهة نظر صاحبها في وقت زماني معين" ويمكن تقسيم النفايات إلى ثلاث أقسام النفايات الصلبة والسائلة والغازية، ويقصد بالنفايات السائلة مثل تلك النفايات أو الفضلات التي تخرج من بعض الأسواق والمحلات أو المستشفيات. أما النفايات الغازية فيمكن تمثيلها على شكل أبخرة متصاعدة من المعامل الصناعية أو التي تنطلق من عملية حرق الوقود وغيرها. أما النفايات الصلبة فتعدُ من أكثر النفايات المسببة للمشاكل في هذا الزمان ولا يمكن معالجتها وتصنيفها بسهولة[18].

1-4-1 النفايات الصلبة

يستخدم مصطلح النفايات الصلبة لوصف كافة النفايات بما في ذلك جميع المواد التي تكون نهايتها أو التخلص منها في مواقع المدافن أو أماكن اخرى فضلا عن المواد التي يتم فصلها أو أستردادها وأعادة تدويرها لأستخدامها مرة ثانيه [19]. وهنالك عدد من التعاريف يبين مفهوم النفايات الصلبة منها ما يقول بأنها "تلك المواد التي يتم التخلص منها عند مصادر تولدها كمخلفات ليس ذات قيمة تستحق الاحتفاظ بها ولكن يمكن أن يكون لها قيمة اقتصادية في موقع أخر" [20]. أو أنها "أي مادة ترمى من قبل الأنسان لأنتفاء الحاجة أليها ولم تعد صالحة للاستعمال من قبله في ذلك المكان وفي ذلك الوقت على الرغم من أمكانية الأستفادة من تلك المواد المرمية في مكان أخر وفي وقت أخر"، "كما عرفتها منظمات الصحة العالمية بأنها بعض الأشياء التي أصبح صاحبها لا يريدها في مكان ووقت ما والتي لم تعد لها أهمية أو قيمة" [21]. أو أنها بقأيا ومخلفات المواد الغير مرغوب بها أو المنتجات التي لم تعد هناك حاجة لاستخدامها[22].

1-4-2 تصنيف النفايات الصلبة

يمكن تصنيف النفايات الصلبة إلى أنواع مختلفة اعتمادا على مصدرها، النفايات المنزلية وتتمثل بنفايات البلديات، النفايات الصناعية مثل النفايات التي تكون شديدة السمية والخطورة[23]، مثل البطاريات والمبيدات والمعدات المحتوية على المعادن السامة[19]، النفايات المعدية مثل نفايات المستشفيات أو النفايات الطبية، إذ أن بعد ترسب المواد التي تحتويها هذه النفايات على الأرض إثناء ملامستها للرطوبة أو المياه تسبب في تلوث المحاصيل الزراعية وبالتالي تدخل إلى جسم الأنسان أثناء تناوله هذه المنتجات وتسبب مجموعه واسعة من المشاكل الصحية بما في ذلك إعراض تنفسية ،تهيج الجلد والأنف والعيون ومشاكل في الجهاز الهضمي وغيرها[23]. أو قد تكون نفايات ورقية ،نفايات نايلون، نفايات الخشب، نفايات المخلفات المعدنية، نفايات البلاستك، نفايات الأدوات الالكترونية وغيرها[24].

1-4-3 النفايات الصناعية

بسبب التقدم الهائل الذي يعيشه العالم نتيجة التطبيقات الصناعية أو الأنشطة الصناعية تظهر مشكلة مرافقة لذلك التطور وهي مشكلة المخلفات الصناعية التي تنتج من تلك الأنشطة وهذه المشكلة تسبب أضرار متفاوتة في البيئة تعتمد على حجم المخلفات التي تطرح من المصانع[25]. تشمل النفايات أو الفضلات الصناعية عدد من الخصائص منها، خاصية التآكل، وتمثل النفايات التي تكون حوامض أو قواعد التي تكن قادرة على تآكل الحاويات المعدنية ، خاصية الفعالية، وتشمل النفايات التي تكون غير مستقرة في الطبيعة تسبب أنفجارات وتنتج أبخره سامة عند تسخينها، خاصية السمية ؛وهي الفضلات التي تقتل عند تناولها أو أستنشاقها[26]. ويمكن تعريف النفايات الصناعية بأنها جميع المواد المتخلفة من العمليات الصناعية والمعامل، مثل معامل الأسمنت، محطات توليد الطاقة الكهربائية، مجمع البتروكيمياويات والمبيدات و مصافي النفط وغيرها بعضها يكون سام والبعض الأخر يكون مواد

عضوية مختلفة التراكيب والتي بدورها تكون محملة بالكثير من العناصر الثقيلة [27]. تعدُ هذه النفايات صورة من صور التلوث الذي يؤثر على الموارد المائية والذي ينتج خلال عملية التخلص من الفضلات ورميها في المياه أو التربة وهي في حالتها الصلبة ومعرضه للهواء وعندما تلامس هذه المخلفات الماء يؤدي إلى تحلل البعض منها مما يؤدي إلى تسربها إلى المياه الجوفية وبالتالي تؤدي إلى تلوّثها والبعض الأخر يذهب إلى الموارد المائية وهذا بدوره يولد العديد من المشاكل بسبب خطورة هذه المواد وتراكيزها العالية[28]. تحتوي النفايات الصناعية على العديد من المركبات الكيميائية التي تعدُ خطرا على جميع الكائنات الحية من أهم المركبات في هذه المجموعة هي :

1- مركبات الهيدروكربونية: تتكون هذه المركبات في الماء أساسا باستعمال الكلور في تنقية الماء، ومن أمثلة هذه المركبات الكلوروفورم والبروموفورم وتكمن خطورة هذه المركبات في أنها قد تسبب الإصابة بسرطان القولون والمستقيم والمثانة.

2- مركبات الهيدروكربونية العطرية: وهي مركبات تستخدم في بعض الصناعات مثل صناعة الورق،وتعدُ هذه المركبات من أخطر ملوثات التربة والماء، إذ تمثل ضررا على الأنسان والحيوانات والكائنات المائية.وهناك أيضا مركبات الكلورو فينول التي تستعمل في حفظ الأخشاب، كما يستخدم بعضها في صناعة الصابون ومزيلات الروائح الكريهة، تعدُ هذه المركبات من أخطر ملوثات الماء.

3- المعادن الثقيلة: تعدُ المعادن الثقيلة مثل الزئبق، الرصاص، الزرنيخ، الكادميوم، السيلنيوم، من المواد الاكثر خطورة ويكون مصدر هذه المعادن المخلفات ونفايات المصانع، وصهر المعادن، واحتراق الفحم، وعوادم السيارات، والمبيدات التي تحتوي على عنصر الزرنيخ.

4- مركبات الديوكسين: قد يؤدي تعرض البشر على المدى المتوسط لمستويات عالية من الديوكسينات إلى إصابتهم بآفات جلدية ،مثل العد الكلوري أو أسمرار الجلد اللطخي، واختلال وظيفة الكبد أما

التعرض لتلك الديوكسينات على المدى الطويل فيؤدي إلى حدوث اختلال في الجهاز المناعي والجهاز الصمأوي وعرقلة تطور الجهاز العصبي والوظائف الأنجابية وعلى العموم فان هذه المادة تمتلك مواصفات عالية السمية[29].

1-4-4 طرائق معالجة النفايات الصلبة

1- الحرق: وتتم عملية حرق النفايات الصلبة من قبل لجان رقابية مكلفة بهذه العملية أو عن طريق الأهالي بوجود الهواء (الأوكسجين) عند درجة حرارة أعلى من 1000 درجة مئوية لأنتاج الغازات ومواد متبقية غير قابلة للاحتراق وهذه الطريقة بالرغم من تأثيراتها الضارة على البيئة ألا أن لها صفة جيدة وهي تقليل الحجم الأصلي للنفايات الصلبة بنسبة (80-90%).

2- الضغط أو الكبس: يتم فيها ضغط أو كبس النفايات الصلبة ويتم تكسير الأجزاء الكبيرة منها وهذه العملية يتم تطبيقها بصورة طبيعية أثناء معالجة نفايات السيارات .

3- الأنحلال الحراري: ويعرف بالتقطير المدمر للنفايات بغياب الأوكسجين ويكون مجهز بمصدر خارجي للحرارة لأن معظم المواد العضوية غير مستقرة حراريا وتتم عملية التسخين في جو خالي من الأوكسجين إذ تتم عملية التكسير لهذه النفابات.

4- تحويلها إلى غاز: وتتم هذه العملية بالاحتراق الجزئي للنفايات وتجري بوجود الأوكسجين ولأيتم حرقها

بالعامل المؤكسد لتنتج غازات قابلة للاحتراق (وقود غاز) الغنية بأول أوكسيد الكربون والهيدروجين .

5- تحويلها إلى سماد: تعدُ هذه الطريقة الحل التقني للعديد من البلدان النامية وتعود الفائدة للتربة وخصوصا التربة ذات المناخ الجاف تكون في حاجة شديدة إلى المكملات الغذائية العضوية [26].

1-5 المعادن الثقيلة

لم يتم تعريف العناصر الثقيلة بشكل ثابت ألا أنها بصورة عامة مواد تمتلك تشابه في الخواص الفيزيائية مثل العناصر الأنتقالية، الاكتينات ،اللأنثنايدات. هنالك محاولات متعددة لتعريف العناصر الأنتقالية بعضها يعتمد على الوزن الذري وبعضها يعتمد على الوزن الذري أو الكثافة ومستوى السمية أو الخصائص الكيميائية إذ عد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) مصطلح العناصر

الثقيلة مصطلح (مضلل) بسبب وجود تعريفات مختلفة وعدم وجود قاعدة ثابتة [30]. ويمكن القول أن المعادن الثقيلة هي أي عنصر كيميائي معدني يحتوي على كثافة عالية نسبيا سواء كان ساما أو غير سام بتراكيز عالية أو منخفضة وتشمل المعادن الثقيلة الرصاص ،الكادميوم، الكوبالت وغيرها من العناصر ومن المعلوم أن المعادن الثقيلة تؤثر على الأنسان عندما يستهلك الحد الموصى به وتسبب مختلف الإمراض مثل تعطيل الأجهزة والغدد الحيوية مثل القلب والكلى والدماغ والعظام والكبد وتحل محل المعادن الغذائية الحيوية [31]، وهذه المعادن لها خاصية التراكم التي لها تأثير ضار جدا على الكائنات الحية ومنها التراكم في أنسجة الأسماك التي تعد من الوجبات الغذائية المفضلة وبالتالي تسبب تسمم للأنسان إثناء تناولها [32]، وبعض هذه العناصر يكون ضروري للأفعال الحيوية مثل عنصر الحديد والبعض الاخر يكون سام مثل الرصاص، الزئبق، الكادميوم وتنتج هذه المعادن من أنشطة الأنسان المختلفة مثل التعدين، الطلاء الكهربائي، الصهر وغيرها [33].

1-5-1 مصادر المعادن الثقيلة

يمكن للمعادن الثقيلة أن تنتج من احد هذه المصادر والتي تقسم إلى خمس أقسام القسم الأول المناجم إذ أن معظم المعادن الثقيلة التي تستخدم في الصناعات المختلفة يكون مصدرها من المناجم لذلك يمكن أن تنتقل للبيئة عن طريق معالجة الصخور التي تحتوي عليها، أما القسم الثاني الكيميائيات الزراعية،

وسيكون مصدر المعادن الثقيلة من هذا القسم من أربع أوجه الوجه الأول من الأسمدة الفوسفاتية والعضوية، والمعادن المتواجدة في هذا الوجه هي النحاس والخارصين والرصاص والكادميوم، الوجه الثاني المبيدات الحشرية يمكن أن يحتوي هذا الوجه من المعادن الثقيلة كالرصاص والزئبق والزرنيخ، الوجه لثالث المعادن التي تستخدم لحفظ الأخشاب من الآفات مثل النحاس والزرنيخ، والوجه الرابع المواد المستخدمة في التحفيز لزيادة الوزن كما في الدواجن مثل الزرنيخ، القسم الثالث الوقود يمكن أن تنتج المعادن من هذا القسم إثناء تصاعد أبخرة الوقود التي تحتوي على جزيئات هذه المعادن والتي يمكن أن تتساقط على التربة والمسطحات المائية. القسم الرابع هي الصناعات المعدنية إذ أن هناك الكثير من الصناعات التي تشمل المعادن الثقيلة وهذه الصناعات يمكن أن تزيد من نسبة المعادن الثقيلة في الطبيعة مثل صناعة الفولاذ والسبائك. القسم الخامس النفايات يمكن أن تعدُ النفايات من أهم المصادر التي تزيد من نسبة تلوث البيئة بالمعادن الثقيلة [34].

1-5-2 التلوث بالمعادن الثقيلة

تأخذ المعادن الثقيلة مكان واسع من التلوث سواء كان تلوث مائي أو تلوث رسوبي ولها تأثير أيضا على الغلاف الجوي ولها تأثير سلبي على التربة والهواء والماء وتتواجد هذه العناصر أما بصورة ذائبة أو متحدة أو مرتبطة مع غيرها من العناصر مكونة معقدات [35]. وبسبب التلوث الناتج من هذه العناصر في الصناعة والزراعة وغيرها قد تم تطبيق العديد من التقنيات لإزالة أيونات المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي مثل الامتزاز على السطوح الصلبة ومنها الكربون المنشط، التسريب الكهربائي، التناضح العكسي، التحلل الكهربائي، والتبادل الأيوني وغيرها [36]. ومما لا شك فيه أن فوائد المعادن الثقيلة في التربة والمياه يعود بالنفع للأنسان والنبات ولكن يجب أن يكون ضمن قياسات محدودة ولا يمكن أن نتعداها لأنها إذا زادت عن الحد المسموح أدت إلى التسمم وتدمير الكائنات

الحية[37]، بسبب قدرتها على الدخول في جسم الكائن الحي من خلال (الماء- الهواء- الغذاء) فمثلا عنصر الكادميوم له تأثير ضار وسام على الكائنات الحية عند تواجده في المياه بتراكيز عالية وينتج عنه إمراض عديدة مثل الفشل الكلوي [38].

1-5-3 النيكل

النيكل هو عنصر انتقالي فضي اللون مائل إلى الابيض ويمكن أن يتحد مع عناصر اخرى مثل الحديد النيكل هو عنصر انتقالي فضي اللون مائل إلى الابيض ويمكن أن يتحد مع عناصر اخرى مثل الحديد والكروم والنحاس وغيرها لتشكيل السبائك التي لها استعمالات واسعة مثل المبادلات الحرارية، الصمامات، والنقود المعدنية، وفي صناعة الفولاذ الذي يقاوم الصدأ ويمكن أن يتحد النيكل مع عناصر أخرى مثل الكلور والكبريت أو الأوكسجين لتكوين مركبات النيكل، العديد من مركبات النيكل تذوب بسهوله في الماء وتتميز باللون الأخضر وتستخدم بعض مركبات النيكل في تلوين السيراميك، أنتاج البطاريات ،وتعرف مركبات النيكل بالمواد الحفازة التي تزيد من معدل التفاعلات الكيميائية[39] مثلا يدخل النيكل كعامل محفز في العمليات التكنولوجية مثل (hydrogenation)، (hydrorefining) (hydrodesulphurization)، والتي تتضمن عمليات تكرير الهيدروجين، أنتاج الميثان وغيرها [40]. يشكل النيكل 0.008% من القشرة الأرضية وهو خامس عنصر الأكثر وفرة في الأرض وقد تم تحديد النيكل لأول مرة من قبل الصيدلي السويدي اكسل فردريك وكان يستخدم في الدرجة الأولى في الطلاء وصناعة السبائك وتعدُ الدول مثل روسيا وكندا واستراليا وكالدونيا هي أكثر خمس دول منتجين للنيكل وبسبب النمو الاقتصادي ازداد استهلاك والطلب لهذا العنصر[41]. يستخدم النيكل في الصناعات الهندسية، والزخرفة، الكهربائية لأنه يقاوم درجات الحرارة والتآكل بنسبة عالية وهو من الفلزات المفضلة بسبب قابليته على تشكيل السبائك مع المعادن الأخرى ومنتجات قابلة للاستخدام [42]. ومن أهم

خصائصه، درجة أنصهاره عالية 1453 درجة مئوية، يقأوم التآكل، الليونة العالية، سهل الترسيب الكهربائي، يعمل كالمحفزات في كثير من التفاعلات، ويمتلك خاصية فيرو مغناطيسية [41].

1-5-4 مصادر التلوث بالنيكل

الطلاء الكهربائي، التعدين، بطارية النيكل – كادميوم، الصناعة الكيماوية، الأجهزة الالكترونية، الحواسيب، المواد الملونة، السبائك، والأسمدة وعند التعرض للنيك لفترة طويلة فأنه يسبب مختلف المشاكل مثل الحساسية في الجهاز التنفسي والرئة وأمراض الكلى وتهيج الجهاز الهضمي وأمراض القلب والأوعية الدموية [43].

1-5-5 الكادميوم

الكادميوم هو عنصر فلزي غير أنتقالي اكتشف عام 1817 من قبل فريدريك (ألمانيا) وهو عنصر لين قابل للسحب لونه ازرق يميل إلى البياض والكادميوم يذوب في الحوامض ولا يذوب في القلويات[44]. ويتوفر الكادميوم في القشرة الأرضية ويكون مرتبط مع خامات لمعادن أخرى مثل النحاس والرصاص ويتواجد هذا العنصر في البيئة بسبب الأنشطة الصناعية التي يبتكرها الأنسان [45].

1-5-6 أهم التطبيقات التي يدخل الكادميوم في صناعتِها

يدخل الكادميوم في تطبيقات مختلفة منها صناعة البطاريات [46]. ويمكن أن يدخل الكادميوم في صناعة السبائك ويستعمل كذلك غطاءً واقيا للفلزات الأخرى. وكثيراً مايستعمل الكادميوم بدلاً من الزنك في جلفنة الحديد والفولاذ (طليها بغطاء رقيق للحماية). ويوفر حماية طويلة المدى، ولكنها أقل مما يوفره الزنك، إلا أنه يحتفظ بألوان أكثر إشراقاً لمدة أطول، وتستعمل قضبان الكادميوم في المفاعلات النووية للتحكم في التفاعلات النووية لميله الكبير إلى التفاعل مع النيوترونات، إذ تستخدم قضبانه لتنظيم سير التفاعل النووي المتسلسل، كما يدخل في تركيب العديد من السبائك، وتزيد إضافة الكادميوم إلى

النحاس من متانة النحاس مع المحافظة على ناقليته الكهربائية العالية، فيستخدم في صناعة الأسلاك الكهربائية التي تتعرض للاحتكاك المستمر، كما أن إضافته إلى سبيكة القصدير والرصاص المستعملة في صنع أحرف الطباعة تزيد من أمد استعمال هذه الأحرف. وتستعمل بعض مركبات الكادميوم، خاصة الكبريتيد، لصنع اصباغ معدنية.[47]

1-5-7 التسمم بالكادميوم

يمثل الكادميوم واحد من المعادن الثقيلة التي تمتلك مخاطر صحية كبيرة على البشر وهو يحتل المرتبة السابعة من بين المواد السامة الخطرة على صحه الأنسان التي صنفتها الولايات المتحدة[48]. إذ يدخل الكادميوم في مجموعه كبيرة من التطبيقات وبالتالي يتم تفريغ كميات كبيرة من الكادميوم ومن مصادر مختلفة إلى البيئة [49]. وتحدث عملية التسمم بالكادميوم أو مركباته عن طريق الابتلاع والاستنشاق[50]، تختلف درجات التسمم بالكادميوم فمثلا في الإحياء المائية تعتمد سمية الكادميوم على عوامل الماء ومن بينها عسرة الماء (التي تعتمد على تركيز أيونات Ca^{+2}،Mg^{+2}) ومن الملا حظ أن العلاقة عكسية بين عسرة المياه وبين التركيز الكلي للكادميوم هذا يعني أن الكائنات المتواجدة في المياه الصالحة للشرب تتأثر بالكادميوم بنسبة اقل من الكائنات المتواجدة في المياه التي تحتوي على نسبة ملوحة عاليه وكذلك تعتمد درجة التسمم بالكادميوم على فصيلة الكائن الحي ،حجمه وعلى الوقت الذي يتعرض له الكائن لذلك

نجد اختلاف واضح في درجات التسمم بالكادميوم في الكائنات الحية[44]. يبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية والحدود المسموح بها لتسمم بالمعادن الثقيلة[51].

جدول(1) بعض الخواص الفيزيائية والحدود المسموح بها للتسمم بالمعادن الثقيلة

Metal	Symbol	Atomic number	Atomic Mass g/mol	Density at 20 C° g/cm^3	MP C° BP C°	TLC µg.L^{-1} WHO(2008) USEPA(2008)
Cadmium	Cd	48	112.4	8.7	320.8 765	3 5
Nickel	Ni	28	58.69	8.90	1455 2730	30 75

1-5-8 مصادر التلوث بالكادميوم

من بين اهم المصادر التي ينتج عنها التلوث بالكادميوم هو بطارية نيكل- كادميوم المستنفذة، أنشطة التعدين، حرق الوقود [49]، التصوير الفوتوغرافي، مبيدات الحشرات التي يمكن أن تزيد من مستويات الكادميوم في البيئة [52]، كذلك عمليات الصهر،طلاء المعادن،الأسمدة الفوسفاتية، مياه المجاري التي تختلط مع مياه الصرف الصحي ،صناعه السبائك، الاصباغ، ويسبب الكادميوم عدد من الامراض مثل عدد من الاضطرابات المزمنة والحادة، تلف الكلى، أنتفاخ الرئة، ارتفاع ضغط الدم، نظرا لقدرته على الاستبدال مع الحديد في الدم[53]. تهشم العظام، تسمم الكائنات الحية، تدمير النظام البيئي [54].

1-6 البطاريات

منذ نهاية القرن السابع عشر و بداية القرن الثامن عشر بدء التفكير في أنتاج الطاقة الكهربائية من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تمثل فقدان واكتساب الالكترونات وبعد ظهور وأنتشار الخلية الكلفانية وبعد التمكن من قياس فرق الجهد بين أقطابها بدء التفكير بتركيب مجموعة من الخلايا الكهربائية معا لتكوين ما يسمى بالبطارية. في عام (1859) تم تصنيع أول خلية من قبل (planet) ثم قام توماس أديسون بتطوير هذا النوع من الخلايا عام (1908) ثم تبعهم بعد ذلك محاولات عديدة

لتجهيز بطاريات قابلة للخزن باستخدام محاليل الكتروليتية وأقطاب اخرى غير حامض الكبريتيك والرصاص، من خلال عدد من البحوث التي تهدف لتطوير هذا النوع من البطاريات تمكن العالم السويدي (Jangner) من تطوير خلايا عكسية لاتتغير مكوناتها أثناء عملية الشحن والتفريغ، أما العالم أديسون في الولايات المتحدة تمكن من استخدام بطارية نيكل – كادميوم لكونها بطارية متطورة وملائمة أكثر من غيرها من البطاريات المستخدمة[55].

1-6-1 مكونات البطارية

بصورة عامة البطارية هي جهاز كهروكيميائي قادر على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية، وتتكون البطاريات بصورة عامة من المكونات الاتية وهي الأنود، الكاثود، الالكتروليت، العوازل، الأوعية الخارجية، إذ أن الاختلاف الرئيس بين البطاريات يكون من حيث المواد المستخدمة في الأقطاب والالكتروليت والذي يحدد الخصائص المميزة للبطارية، العوازل المستخدمة في البطارية تصنع من مواد بوليمرية، أما الأوعية الخارجية فيتم صنعها من الفولاذ أو مواد بوليمرية، اما بالنسبة للاقطاب والالكتروليت فأنها تكون متغيرة حسب تطبيقات البطارية المختلفة. وهنالك نوعين اساسيين من البطاريات النوع الأول البطاريات الأولية، هذه البطاريات تستخدم مرة واحدة ولا يمكن اعادة شحنها ومن الامثلة على هذا النوع من البطاريات بطارية، Zin–Carbon وبطارية Manganese–alkaline، النوع الثاني من البطاريات هي البطاريات الثانوية، هذا النوع من البطاريات قابل لاعادة الشحن ومن هذه البطاريات بطارية نيكل كادميوم – وبطارية Ni–M–H وبطارية أيون الليثيوم[56].

2-6-1 بطارية نيكل– كادميوم

تتكون بطارية نيكل– كادميوم من قطبين القطب الأول هو قطب النيكل الموجب الذي يمثل الكاثود والقطب الثاني قطب الكادميوم السالب الذي يمثل الأنود، والالكتروليت هيدروكسيد البوتاسيوم الذي يفصل بينهما وهذه البطارية لها عدة استخدامات ومن أهم هذه الاستخدامات في الأقمار الصناعية إذ أن معظم الأقمار الصناعية تستخدم بطارية نيكل– كادميوم لخزن الطاقة الزائدة الناتجة عن الطاقة الشمسية خلال فترات التعرض للشمس[57].

1-6-3 أنواع بطارية نيكل – كادميوم

يمكن تقسيم بطارية نيكل– كادميوم إلى قسمين، القسم الأول بطارية نيكل– كادميوم مفتوحة، والقسم بطارية نيكل– كادميوم مغلقه إذ تستخدم بطارية نيكل – كادميوم المفتوحة عادة في التطبيقات الصناعية أما بطارية نيكل– كادميوم المغلقة تستخدم عادة في التطبيقات المنزلية ويمكن تصنيفها اعتمادا على شكلها إلى مستطيلة، اسطوانية أو على شكل كرية معدنية. [58]

1-6-4 استخدامات بطارية نيكل – كادميوم

بطارية نيكل – كادميوم تكون مناسبة لمختلف التطبيقات مثل الهواتف الخلوية واللاسلكية ، كاميرات الفيديو، الأجهزة الكهربائية، كذلك تستخدم في أجهزة الكمبيوتر المحمولة نظرا لقدرتها على تقديم تيارات عالية[59]. وفي عالم الالكترونيات فأن بطارية نيكل–كادميوم الثنائية تفضل على أنواع البطاريات الابتدائية الأخرى وذلك لأنها قابلة لإعادة الشحن، قابلة للنقل، تحتفظ بالشحن لمدة طويلة، حجمها اصغر. ولكن بعد فترة معينة من استخدام هذا النوع من البطاريات فأن كفاءة الشحن والتفريغ تقل بصورة تدريجية وفي النهاية تصبح هذه البطاريات كنفايات يمكن التخلص منها أن عملية التخلص من هذا النوع من النفايات مهمة جدا بسبب احتواء هذه البطاريات على معادن سامة مثل الكادميوم، النيكل، الكوبالت[60].

1-6-5 الطرائق المتبعة للتخلص من البطاريات

هنالك الطرائق مختلفة للتخلص من البطاريات منها: طريقة مدافن القمامة إذ يتم التخلص من معظم البطاريات المنزلية بإرسالها إلى مدافن النفايات الصلبة للتخلص منها، امّاالطريقة الثانية فهي طريقة العزل أو الاستقرار إذ تشمل هذه الطريقة تجنب اتصال نفايات البطارية مع معادن أخرى في البيئة في مواقع طمر النفايات وهذه الطريقة ليست كثيرة الاستخدام بسبب التكاليف الباهضة، والطريقة الثالثة هي الحرق إذ يتم التخلص من البطاريات المنزلية عن طريق الحرق عندما يتم إرسالها إلى أماكن مخصصة لحرق النفايات الصلبة وهذه الطريقة خطرة بسبب أنبعاث أبخرة المعادن الثقيلة مثل الزئبق والرصاص والكادميوم وغيرها إلى البيئة، فضلا عن الطريقة الرابعة وهي إعادة التدوير إذ يمكن استخدام عملية (pyrometallurgy) وعملية (hydrometallurgy) لإعادة تدوير الفلزات الموجودة في البطاريات وهذه العملية تستخدم بشكل واسع في الوقت الحاضر في أجزاء مختلفة من العالم إذ تعدُ البطاريات المصدر الثانوي للعناصر التي تتكون منها [56] .

1-6-6 إعادة تدوير بطارية نيكل – كادميوم

إعادة تدوير نفايات البطاريات هي قضية مهمة ليس فقط من وجهة نظر معالجة النفايات الخطرة ولكن أيضا مهمة من ناحيه أسترداد المواد القيمة إذ أن هذا النوع من البطاريات يحتوي على كمية كبيرة من المعادن الثقيلة مثل الزئبق والرصاص والنيكل والزنك والكوبالت بالإضافة إلى ذلك فأن هذا النوع من البطاريات يستهلك في جميع أنحاء العالم وتصنف نفايات هذا النوع من البطاريات كنفايات خطرة بسبب محتوى الكادميوم العالي لذلك يجب إعادة تدويرها قبل الأنواع الأخرى من البطاريات ومن أهم الأساليب المستخدمة في إعادة تدوير البطاريات هي (pyrometallurgy)، (hydrometallurgy) [61]. وتعدُ طريقة (pyrometallurgy) من أقدم مجالات استخلاص الفلزات، وهي طريقة استخلاص

جافة تُجرى في درجة حرارة عالية مثل الأكسدة و الاختزال و الكلورة و الصهر و تكوين الخبث و غيرها، وغالبا ما تشمل عمليات صهر للمعادن وفصل للمكونات القيّمة في الحالة السائلة، ومن الخامات النموذجية لهذه المعالجة خامات الحديد و النحاس والرصاص، أما طريقة(hydrometallurgy) هي طريقة حديث نسبيا فى استخلاص الفلزات و يشمل الاطرائق المائية (تسمى أيضا الطرائق هيدروفلزية) التي تُجرى عادة في

درجة حرارة الغرفة أو بالقرب من نقطة غليان الماء، وتشمل عمليات ترسيب الفلزات أو مركباتها من المحاليل المائية بالإضافة إلى الطرائق العزل و التنقية مثل تبادل الأيونات واستخلاص المذيبات. ومن المعادن النموذجية لهذه التكنولوجيا معادن الذهب واليورانيوم [62]. تعدُ الطريقة الأولى (pyrometallurgy) طريقة خطرة جدا على البيئة لأنها تحرر جزء كبير من أبخرة المعادن في الغلاف الحيوي، أما الطريقة الثانية (hydrometallurgy) تعدُ الحل الأمثل لهذا النوع من النفايات لأنها منخفضة الطاقة[61]، كذلك تتميز الطريقة الثانية بعدم أطلاق غازات المعادن الثقيلة إلى الغلاف الجوي وما يصاحبه من إضرار على الصحة والبيئة، مناسبة للتطبيقات الصناعية الخطرة، عدم استخدام كواشف مكلفه وتكنولوجيات معقدة [63].

1-6-7 الشروط الواجب إتباعها لإعادة تدوير بطارية نيكل- كادميوم

أن عملية اعادة التدوير يجب أن تكون نظيفة وآمنة نسبيا، وينبغي استعاده نسب عاليه من المكونات القيمة الموجودة في مكونات البطارية، كما يجب أن تكون المعدات المستخدمة بسيطة قدر الإمكان وذات كلفة واطئة، وأن المخلفات الناتجة من عملية التدوير قليلة وليست ذات اثر على البيئة وسهولة التعامل معها،إذ يجب أن تكون عمليات التدوير متلائمة مع متطلبات الكيمياء الخضراء[64].

1-7 الكيمياء الخضراء

يتم التعرف على مفهوم الكيمياء الخضراء على نطاق واسع في المختبرات الكيميائية لقياس الأثر البيئي الناتج من العمليات الكيميائية بشكل صحيح [65]. ويمكن تعريف الكيمياء الخضراء بأنها فرع من فروع علوم الكيمياء وقد استخدم هذا المصطلح أول مرة من قبل (poult) عام (1991) تهتم بالإضرار البيئية التي تنتج من صنع الأنسان ويمكن أن تتمثل الكيمياء الخضراء بأي شيء يقلل من النفايات الصلبة ويتخلص منها بالطريقة الصحيحة ويجب أن تكون طريقة التخلص من النفايات الصلبه بطريقة صحيحة وغير مؤذية للبيئة والكائنات الحية وهذا ماتتضمنه المبادئ الاثنى عشر للكيمياء الخضراء التي اخترعها (Warner،Anastas)[66].

1-7-1 مبادئ الكيمياء الخضراء

1- منع تكوين النفايات بدلا من محاولة معالجتها وتنقيتها بعد تكوينها.

2- إتباع طرائق تعطي أكبر قدر ممكن لاتحاد المواد الكيميائية في تكوين المنتج.

3- اختيار مواد كيميائية تهدف إلى أنعدام وتقليل السمية على البيئة وصحة الأنسان قدر الامكان.

4- اختيار وتصميم مواد كيميائية أكثرا أمنا وغير سامة.

5- الاستغناء عن المذيبات ومواد الفصل التي تكون ضارة أو جعلها قليلة الخطورة قدر الإمكان.

6- يتم اختيار متطلبات الطاقة اعتمادا على مدى تأثيرها على صحة الأنسان والبيئة حاول قدر الإمكان خفض الكمية المستهلكة منها.

7- استرجاع وإعادة تدوير مواد الخام قدر الإمكان.

8- تجنب استخدام المواد المثبطة والمواد المحورة للصفات الكيميائية والفيزيائية.

9- اختبار أفضل كواشف محفزة إذا أمكن.

10- اختيار مواد كيميائية قابلة للتلاشي والتحلل إلى مكونات غير ضارة في البيئة.

11- الوقاية الأنية من المواد الملوثة قبل بدئها بتكوين مواد ضارة.

12- يجب أن تكون المواد الكيميائية أكثر أمنا لتجنب االأنفجارات والحرائق [67].

1-8 الدراسات السابقة

لقد أنجزت العديد من الدراسات والبحوث في مجال عمليات أسترداد وتدوير المخلفات الصلبة والتي تشمل أسترداد الفلزات القيمة من هذه النفايات مثل البطاريات القاعدية ،صفائح النيكل ،خامات النيكل،الدوائر الالكترونية وغيرها من المخلفات، وكان الهدف من هذه البحوث والدراسات ليس فقط أسترداد الفلزات القيمة وأنما التخلص من التلوث الناتج من هذه المخلفات .

قام كل من D. N.Priya و B. R. Reddy بأسترداد وفصل الكوبالت والكادميوم والنيكل من محلول الإذابة بحامض الهيدروكلوريك لبطارية نيكل – كادميوم المستهلكة بطريقة الاستخلاص بالمذيب باستخدام Cyanex 923، cyanex272 المخففة بالكيروسين، وتمكن من عملية فصل الكادميوم، النيكل، الكوبالت بنسبة اقل من 99% [68].

قام الباحث Archana Agraewalt وأخرون بأسترداد المعادن القيمة من البطارية نيكل–كادميوم المستهلكة باستخدام طريقة الاستخلاص بالمذيب.، باستخدام حامض الكبريتيك، D2EHPA 20% isodecano5%، هيدروكسيد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم. تمكن من استخلاص الكادميوم والكوبالت والنيكل بنسب استخلاص، 89.2% 85.4%، 89.2% على التوالي [59] .

كما قام الباحثA.Fernandes واخرون بأسترداد النيكل والكوبالت والكادميوم من بطارية نيكل – كادميوم المستهلكة باستخدام TBP، Alamine 336، Alamine 304 المخفف بالكيروسين، أوكزولات الامونيوم، حامض الكبريبتيك، حامض الهيدروكلوريك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض النتريك، تمكن الباحث من أسترداد الكادميوم والكوبالت بعد عزل النيكل على شكل أوكزالات بنسبة 99.7%، 99.5t% للكادميوم والكوبالت[69].

كذلك قام الباحث A.Babakhani واخرون بفصل النيكل والكادميوم من محلول الكبريتات لبطارية نيكل– كادميوم المستهلكة باستخدام مزيج منD2EHPA، Cyanex302، ولاحض أن نسبة استخلاص النيكل والكادميوم تكون افضل عند استخدام مزيج من D2EHPA+cyanex 302 من استخدام مستخلص D2EHPA بصورة منفردة [70].

كما قام الباحثJ.Gega واخرون باختيار الظروف المثلى لعملية اذابة بطارية نيكل– كادميوم المستهلكة كخطوة أولى لعملية المعالجة المائية hydrometallurgical . وقد استخدم الباحث حامض الكبريتيك، كانت نتائج الدراسة تشير إلى امكانيه استخدام حامض الكبريتيك في عملية الإذابة يصل إلى تركيز 2M وبدرجة حرارة الغرفة وتحت هذه الظروف تكفي لعملية الإذابة كأول خطوة في عملية hydrometallurgical [71].

قام الباحثN. Randhawa بدراسة حركية الإذابة بحامض الكبريتيك لبطارية نيكل – كادميوم المستهلكة مع بيرو كسيد الهيدروجين لأسترداد النيكل والكادميوم بطريقة المحاليل المائية hydrometallurgical. قام الباحث باستخدام بطارية نيكل– كادميوم المستهلكة، حامض الكبيرتيك، بيروكسيد الهيدروجين، وتمكن من أسترداد الكادميوم والنيكل بنسبة 99.5%، 96% على التوالي[72].

كذلك قام الباحث E. Rudnik وM.Nikie بأسترداد النيكل والكادميوم من بطارية نيكل– كادميوم المستهلكة بطريقة المعالجة المائية hydrometallurgical وسحب الكادميوم والنيكل كهربائيا بعد ازالة الحديد. مستخدما حامض الكبريتيك، حامض النتريك، بيروكسييدالهيدروجين، هيدروكسيد الصوديوم. وقد تبين أن عملية إذابة الفلزات بواسطة حامض الكبريتيك بتركيز 20% كانت أكثر مقاومة وتحتاج إلى أكسدة أكثر وبالتالي فأن إضافة بيرو كسيد الهدروجين يساعد على إذابة المعادن الموجودة في القطب وقد

حصل على أعلى نسبة أسترداد للكادميوم 92% وللنيكل 62% وتم بعد ذلك ترسيب الحديد على شكل هيدروكسيد الحديد(II) [73].

قام الباحث D. C. R. Espinosa و J. A. S. T. ´Orio بإعادة تدوير بطارية نيكل –كادميوم باستخدام الفحم كعامل مختزل وتم الحصول على درجة عالية من النقاوة بالنسبة للكادميوم 99.92% مع نسبة قليلة من الشوائب ولأحظ أن درجة الحرارة 900 درجة مئوية كافية لعملية الاختزال وأسترداد الكادميوم ولاحظ أيضا عند استخدام درجات حرارة واطئة تقل سرعه التفاعل [58].

كما قام الباحث Q.Guan واخرون بأسترداد النيكل والكوبالت بوجود المغنيسيوم والكالسيوم من محلول الكبريتات باستخدام (versatic 10) ومزيج من cyanex30, versatic 10. قام الباحث باستخدام Verstic 10، cyanex 301، هيدروكسيد الصوديوم NaoH، حامض الكبريتيك. إذ تمكن الباحث من استخلاص النيكل والكوبالت بنسبة 98.26% ، 96.88% على التوالي استخدام (versatic 10) اما عملية النزع فقد تمت وبنسبة نزع 99.46%، 99.84% للكوبالت والنيكل على التوالي باستخدام حامض الكبريتيك[74] .

قام الباحث L. Li واخرون باستخدام طريقة جديدة لأسترداد النيكل وإزالة الفسفور من محلول صفائح النيكل الالكترونية المستهلكة باستخدام طريقة التبادل ألأيوني مع الفحم البني brown coal وقام الباحث باستخدام، الفحم، هيدروكسيد الكالسيوم، كلوريد الكالسيوم، كاربونات الكالسيوم. ولاحظ أن عملية أسترداد النيكل تعتمد على الدالة الحمضية للمحلول ولاحظ أن كفاءة النيكل تقل 46% عندما تستخدم محلول صفائح النيكل دون السيطرة على الدالة الحمضية وبعد عمليه المعالجة بالفحم تمكن من الحصول على نسبة استخلاص النيكل 62% وتمكن من إزالة الفوسفات باستخدام كربونات الكالسيوم بنسبة 94.8%[75].

كذلك قام الباحثL.Meng واخرون بأسترداد Mn، Mg، Ni، Co من خامات النيكل (Laterite) باستخدام الأكسدة القلوية والإذابة بحامض الهيدروكلوريك HCl. وكانت أفضل نسبة أسترداد Ni، Co، Mn، Mg في عملية الأكسدة القلويةهي100% ،85.46% ،92.90% ،99.88% على التوالي، اما عند استخدام الإذابة بحامض HCl تم الحصول على نسبة أسترداد للعناصر Mn، Mg، Ni، Co 100%% ،93.07% ،93.7% ،99.07 على التوالي [76].

قام الباحثL.Liqing واخرون بأسترداد النحاس (II) والنيكل (II) من المياه الناتجة من الطلاء المعدني بطريقة الاستخلاص بالمذيب وقد استخدم الباحث Lix984N كمستخلص ولاحظ أن أفضل كفاءة لاستخلاص النيكل الثنائي والنحاس الثنائي هي 93.0% ،92.9% على التوالي [77].

وقام كل من الباحث V. Sridhar وJ.K.verma بأسترداد النيكل والنحاس والخارصين من محلول الكبريتات بواسطة الاستخلاص بالمذيب باستخدام LIX 984N المذاب بالكيروسين كمستخلص. قام الباحث باستخدام Lix984N، مزيج من Lix84 ،Lix860 ،حامض الكبريتيك، إذ بعد عملية الاستخلاص تمت عملية النزع بحامض الكبريتيك لكل من النحاس والنيكل والخارصين وبكفاءة 99% [79].

كما قام الباحث ليث يوسف يعقوب واخرون باستخلاص النيكل من مخلفات حرق الوقود الثقيل بالطريقة المائية (hydrometallurgy) وترسيب الفلز كهربائيا. حصل على نسبة استخلاص75% من النيكل[80].

قام الباحث Ozar وPatels بأسترداد النيكل من محفزات النيكل المستهلكة Ni/Al_2O_3 باستخدام تقنيات Acid leaching، chelating، Ultrasonication بطريقة المعالجة المائية hydrometallurgy. واستخدام حامض الكبريتيك،هيدروكسيد الصوديوم، EDTA، حامض النتريك،

كلوريد الامونيوم، كاربونات الامونيوم، حامض الهيدروكلوريك، ولأحظ أن التقنية الأخيرة Ultrasonicationتسترد أملاح النيكل بشكل اسرع وبنقاوة اعلى من التقنيات الأخرى [80].

وقام كل من الباحثM.Geatea، H. A.Gzar . بأنتزاع المعادن الثقيلة من التربة الملوثة باستخدام EDTA، HCl كمحاليل استخلاص. وقد اظهرت النتائج أن الحد الأقصى لكفاءة لإزالة هي 99% ،88% ،24% للكادميوم والرصاص والنيكل على التوالي عند استخدام EDTA بينما الحد الأقصى لكفاءة إزالة هي 55%، 94%، 98% على التوالي باستخدام حامض HCL[81].

قام الباحثG.Gavris واخرون بإجراء دراسة مقارنة لأسترداد الكادميوم والرصاص من مياه الفضلات باستخدام الترسيب الكيميائي لأيونات الرصاص والكادميوم الثنائية. إذ تمكن من ترسيب أيونات الرصاص والكادميوم على هيئة أوكزالات الرصاص غير المائية، واكزولات الكادميوم المائية، وكانت كفاءة استخلاص الرصاص تساوي 99% اما الكادميوم اقل منه حوالي 70%[82].

كما قام الباحث J. M. Dahbab واخرون بإزالة الكادميوم من مياه الصرف الصناعي باستخدام CD العراقية. وقام الباحث باستخدام المواد التالية، محلول كادميوم، EDTA، هيدروكسيد الصوديوم، حامض الهيدروكلوريك، NCD، MCD إذ لاحظ أن عملية ازالة أيونات الكادميوم من مياه الفضلات تمت بنجاح عند استخدامMCD، NCD وبنسبة 95.3% عند استخدام NCD و98.8% عند استخدامMCD [83].

قام الباحثV. Kumarواخرون باستخلاص الكادميوم من محلول الكبريتات بطريقة الاستخلاص بالمذيب بوجودdi-2-ethylhexyl phosphoricacid المخفف بالكيروسين. واستخدم الباحث، حامض الكبريتيك، محلول هيدروكسيد الصوديوم، Cyanex272، Cyanex923، D2EHPA

وتحققت عملية الاستخلاص حسب الترتيب CYANEX923 > 272CYANEX > D2EHPA[84].

كذلك قام الباحثE.Bidari واخرون بأسترداد وفصل الكادميوم والنحاس من محلول الكبريتات باستخدام المستخلصات التالية D2EHPA Oxim (MEX) إذ تمكن من استخلاص الكادميوم والنحاس باستخدام مستخلص D2EHPA لأنه أكثر كفاءة[85].

قام الباحثS. S. Swain باستخلاص الكادميوم من محلول الكبريتات باستخدام السوائل الأيونية CyphoslL 101، Aliquat 336 المخففة بالكيروسين كمستخلصات، وكانت نسبة استخلاص أيون الكادميوم 99% عند استخدام CyphoslL 101، Aliquat336[86].

وقام كل من H.H.AL-Taweel وS.A.Jassium باسترداد اليورونيوم والبلوتونيوم بميكانيكية التمذوب بواسطة تراي بيوتيل فوسفاتTBP والأيون المرافق تراي أوكتيل امين TOA. وقد تم أسترداد عناصر الاكتينات بواسطة عمليات الأنتزاع باستخدام محلول مخفف من حامض النتريك وتم أسترداد البلوتونيوم بواسطة ثالث أوكتيل امين في مخفف المستلين وقد وجد أن اليوراونيوم المستخلص بوساطة 2.5% ثالث أوكتيل امين قليل جدا في هذه الظروف وبمستوى اجزاء من المليون [87].

كما قام الباحث E.Ntumba-malenga واخرون بأسترداد النيكل باستخدام هيدروكسيد الصوديوم، NaOH هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، هيدروكسيد الامونيوم NH_4OH بوجود EDTA، وكبريتيد الصوديوم من ترسيب الجاروسيت من صفيحه PGM وقد استخدم الباحث، حامض الكبريتيك، حامض الهيدروكلوريك، وقد بلغت نسبة أسترداد النيكل 95.6% باستخدام H_2SO_4[88].

قام الباحثE.Yoheeswaran واخرون بأسترداد معدن الرصاص من بطارية الرصاص الحامضية باستخدام الطريقة المائية hydromsetallurgieal مستخدما حامض النتريك بتركيز 2M في عملية الاذابة، وبلغت نسبة الأسترداد اكثر من 90% [89].

وقام الباحث J. Yang واخرون بأستردادالأنديوم واليتيريوم من نفايات شاشات العرض المسطحة باستخدام طريقة الاستخلاص بالمذيب وقد تم أسترداد الأنديوم من CYANEX923 باستخدام حامض النتريك اما اليتيريوم فقد تم أسترداده من DEHPA باستخدام حامض الهيدروكلوريك[90].

كذلك قام الباحث G.Pandey واخرون بأسترداد HF، Zr من نفايات الطين من محطة تنقية الزركونيوم باستخدام الاستخلاص بالمذيب وقد استخدم الباحث TBP، MAEO، حامض النتريك نموذج من نفايات الطين، حامض الأوكزاليك، وقد تمت عملية أسترداد Hf والمعادن القيمة من المحلول بوساطة هذه العملية [91].

قام الباحثX. Yun واخرون بأسترداد الاتربة النادرة من محلول الاذابة الحامضية لبطايرية H–M–Ni باستخدام الاستخلاص بالمذيب وقد استخدم الباحث المواد الاتية، حامض الكبريتيك، بيروكسيد الهيدروجين،امين أولي، أيزوأوكتانال، حامض الهيدروكلوريك، حامض الأوكزاليك، إذ تمكن الباحث من استخلاص العناصر النادرة أو الاتربة النادرة بنسبة 99.98% مع نسبة قليل من الشوائب [92] .

وقام الباحثM.Hutton–Ashkenny واخرون باسترداد النيكل والكوبالت من محلول الاذابة لخامات النيكل (Laterite) بحامض النتريك بطريقة الاستخلاص بالمذيب، إذ تمكن الباحث من فصل النيكل والكوبالت عن المنغنيز والمغنيسيوم بكفاءة عالية [93].

كما قام الباحثC.Hazzotte واخرون بأسترداد النيكل والكاديوم من بطارية نيكل– كاديوم بالاذابة الكهربائية (electroassisted) والترسيب الكهربائي (electrodeposition) في خلية واحدة وقد استخدم المواد التالية، مسحوق بطارية نيكل – كاديوم، خلية منفردة، مصدر تيار كهربائي، وبعد اتمام العملية تمكن الباحث من أستردادالنيكل والكاديوم[94].

قام الباحث L.A.Castro وA.H.Martins بأسترداد القصدير والنحاس بواسطة اعادة تدوير اللوحات الالكترونية في الحواسيب القديمة بطريقة الترسيب. باستخدام المواد الاتية، الدوائر الالكترونية PCBS ،حامض الكبريتيك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض النتريك، حامض الهيدروكلوريك واظهرت النتائج أن نسبة أسترداد النحاس93% والقصدير98%[95].

كذلك قام الباحثK.Tanong واخرون بأسترداد المعادن القيمة من مزيج مختلف من البطاريات المستهلكة بواسطة العملية المائية hydrometallurgieal، حامض الكبريتيك، حامض الهيدروكلوريك حامض الأوكزاليك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض الاستيك، كلوريد الامونيوم، EDTA، إذ تمكن الباحثون من أسترداد المنغنيز بنسبة 65%، والكاديوم بنسبة 99.9%، والخارصين بنسبة 100% والنيكل بنسبة 64%، والكوبالت بنسبة 74%[96] .

1-9 الهدف من البحث

نظرا لأهمية بطارية نيكل- كادميوم في مجالات مختلفة لكفائتها وقدرتها العالية على تقديم التيار الكهربائي وماتحتويه من عناصر قيمة مثل النيكل والكادميوم والكوبالت وجد من المستحسن اعادة تدويرها واختيار الطرق والاساليب غير المكلفة في اعادة تدوير هذا النوع من البطاريات ليس فقط لأسترداد المعادن القيمة ولكن أيضا للتقليل من مستوى التلوث الناتج من هذه العناصر خصوصا اذا تجاوز الحد المسموح به لذلك تهدف هذه الدراسة إلى

1-اعادة تدوير بطارية نيكل - كادميوم واستخدامها في مجالات مختلفة

2-اختيار اساليب وطرائق غير مكلفة في اعادة تدوير البطاريات

3-التقليل من مستوى التلوث الناتج من هذه النفايات وخصوصا التلوث الناتج من معدن الكادميوم

4- زيادة الوارد الاقتصادي.