

استخراج حلالی روی از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط حلال‌های اورگانوفسفریک

مهدی سلیمی^(۱) - خطیب الاسلام صدرنژاد^(۲) - اسکندر کشاورز علمداری^(۳) - زهرامصطفی شبستری^(۴) - مریم اکبری^(۵)

۱، ۳، ۴ و ۵ - دانشکده مهندسی معدن و متالورژی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲ - دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

ناثیر پارامترهای pH تعادلی محلول آبی، غلظت حلال آلی D2EHPA و درجه حرارت بر روی میزان استخراج و ضریب توزیع روی از محیط آبی حاوی سولفات روی و اسید سولفوریک بررسی شده است. نتایج بدست آمده بیانگر مکانیزم واکنش استخراج، ضرایب معادله پیشنهادی برای واکنش میان فلز و پلیمر آلی و انتالپی استاندارد ظاهری واکنش می باشد. افزایش دما بر روی میزان استخراج اثر مثبت دارد بنابراین این واکنش استخراج توسط D2EHPA گرماگیر است. علاوه بر این افزایش میزان D2EHPA در حلالی آلی بر روی میزان استخراج اثر مثبت دارد.

واژه‌های کلیدی: استخراج حلالی، روی، اسید سولفوریک، درجه حرارت، D2EHPA

مقدمه

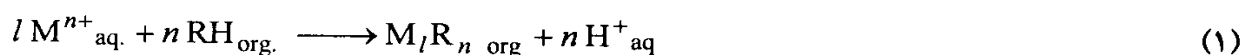
نیاز به بازیابی قراضه های فلزات غیر آهنی همچنین نیاز به تولید فلزات بسیار خالص برای مصارف خاص باعث شده است که روشهای پرعيارسازی و خالص سازی فلزات بیش از پیش اهمیت یابد. یکی از مهمترین این روشها استخراج حلالی است. از این روش می توان در جهت خالص سازی و پرعيارسازی محلولها در هیدرومتالورژی استفاده کرد. کاربرد صنعتی این فرآیند با پیشرفت و بهینه سازی فازهای آلی استخراج کننده جدید افزایش یافته است. نوع استخراج کننده مورد مصرف و طراحی فرآیند به خصوصیات فرآیند بستگی دارد، به طوریکه فلز یا فلزات مورد نظر طی تماس دوفاز از داخل فاز آبی

۳- استادیار

۲- استاد
۵- کارشناس

۱- کارشناس مهندسی متالورژی استخراجی
۴- مربی

حامل فلز به داخل یک فاز آلی استخراج کننده منتقل می‌شود. فلز استخراج شده توسط فاز آلی اغلب توسط محلول های آبی مجدداً بازیابی شده و فاز آلی نیز پس از بازیابی و اصلاح مجدداً جهت استخراج فلز برگردانیده می‌شود. فرآیند استخراج حلالی عموماً به صورت تعادلی انجام می‌شود. واکنش فوق برای استخراج کننده های کاتیونی به صورت زیر می‌باشد:



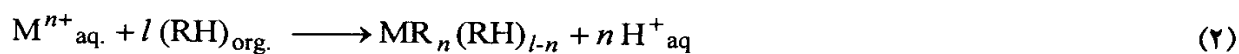
در این رابطه M^{n+} کاتیون فلز استخراج شونده RH عامل استخراج کننده آلی MR_n کمپلکس فلزی استخراج شده توسط فاز آلی و H^+ پروتون آزاد شده به وسیله استخراج کننده، است.

توزیع فلز میان فازهای آلی و آبی وابسته به متغیرهایی نظیر دمای استخراج، pH تعادلی محیط آبی استخراج شده، غلظت و نوع استخراج کننده ها، نسبت حجم فازهای آلی و آبی، ترکیب شیمیایی محلول، نوع فلز یا فلزات استخراج شونده و نوع رقیق کننده استفاده شده است.

در فرآیند استخراج الکتریکی روی برای حذف برخی از ناخالصی ها از جمله کبالت نیکل، آرسنیک، مس، آهن و کادمیم محلول لیچینگ تحت فرآیند سمنتاسیون قرار می‌گیرند. در این شرایط فلزات مس، کبالت، نیکل و کادمیم موجود در محلول توسط پودر روی احیاء شده و جدا می‌گردند. فیلتر کیک بدست آمده از این فرآیند با ارزش بوده و از آن می‌توان برای بازیابی روی و فلزات دیگر به عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات فرعی استفاده کرد.

در مطالعات قبلی استخراج روی از محلول آمونیم اگزالات و اسید اگزالیك توسط حلال آلی D2EHPA [۱]، استخراج از محلول سولفات مخلوط توسط حلال های آلی D2EHPA و TBP [۲] استخراج توسط LiX 54 [۳] و استخراج از محلول کلریدی توسط D2EHPA [۴] بررسی شده است. نتایج ارائه شده در این مقالات بیانگر قابلیت استخراج مناسب این فلز توسط حلالهای ذکر شده می‌باشد. در پژوهش صورت گرفته، استخراج حلالی روی از محلول سولفات آن در محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط D2EHPA اثر پارامترهایی نظیر غلظت، و دما و pH تعادلی فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

اگر استخراج یک فلز توسط استخراج کننده پلیمره شده را در نظر بگیریم:



که در آن RH پلیمر فاز آلی است که عمل استخراج را انجام می‌دهد و $MR_n(RH)_{l-n}$ org. کمپلکس پلیمری حاصل از استخراج است. با در نظر گرفتن ثابت تعادل واکنش ۲ داریم:

$$K = \frac{a_{MR_n(RH)_{l-n}} a_{H^+}^n}{a_{M^{n+}} a_{RH}^l} = \frac{[MR_n(RH)_{l-n}][H^+]^n \gamma_{MR_n(RH)_{l-n}} \gamma_{H^+}^n}{[M^{n+}][RH]^l \gamma_{M^{n+}} \gamma_{RH}^l} \quad (3)$$

مقدار ضریب توزیع فلز M توسط رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D_M = \frac{\sum [M]_{org.}}{\sum [M]_{aq.}} \quad (4)$$

بنابراین با جایگزین کردن مقدار معادل رابطه (۴) در رابطه (۳) داریم:

$$K = \frac{D_M [H^+]^n}{[RH]^l} \cdot \frac{\gamma_{MR_n(RH)_{l-n}} \gamma_{H^+}^n}{\gamma_{M^{n+}} \gamma_{RH}^l} = \frac{D_M [H^+]^n}{[RH]^l} \cdot Q \quad (5)$$

با توجه به اینکه $pH = -\log[H^+]$ است داریم:

$$\log \frac{K}{Q} = \log D_M - n pH - l \log [RH] \quad (6)$$

و با جایگذاری مقدار ثابت تعادل واکنش:

$$\Delta G^\circ_{app.} = -RT \ln \frac{K_p}{Q} \quad (8)$$

در جایی که مقدار انرژی آزاد استاندارد ظاهری به صورت:

$$\Delta G^\circ_{app.} = \Delta H^\circ_{app.} - T \Delta S^\circ_{app.} \quad (9)$$

است. بنابراین نتیجه می‌شود:

$$\log D_M = \frac{-\Delta H^\circ_{app.}}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S^\circ_{app.}}{R \ln 10} + n pH + l \log [RH] \quad (10)$$

رابطه فوق وابستگی ضریب توزیع فلز را به دما، غلظت استخراج کننده و pH تعادلی محیط نشان می‌دهد. بایک سری آزمایشات که در دما، غلظت اسید و غلظت D2EHPA مشخص صورت می‌گیرد، می‌توان مقادیر ضرایب این معادله را تعیین کرد.

روش تحقیق

مواد

D2EHPA به عنوان استخراج کننده در نفت سفید (کروزین) رقیق شده است. چهار غلظت ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی در آزمایشات مورد استفاده قرار گرفته است. فاز آبی نیز سولفات روی در اسید سولفوریک می باشد، که در تهیه آن از سولفات روی خالص استفاده شده است. غلظت تمامی محلولهای مورد استفاده ۱۰ gr/l بوده و جهت تنظیم pH از محلول های اسید سولفوریک با غلظت های مختلف و همینطور محلول آمونیاک ۱ و ۰/۵ مولار استفاده شده است.

D2EHPA و سولفات روی استفاده شده در این آزمایشات دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از محصولات شرکت Fluka (سوئیس) هستند. کروزین استفاده شده از محصولات پالایشگاه تهران می باشد. سایر مواد و ترکیبات استفاده شده نیز همگی دارای خلوص آزمایشگاهی می باشند.

روشها

آزمایشها در سه دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و $40 \pm 1^\circ\text{C}$ و $60 \pm 1^\circ\text{C}$ انجام شده و جهت ایجاد دمای بالا از حمام بن ماری استفاده گردیده است. در هر دما آزمایشات برای هر چهار غلظت D2EHPA انجام شده است محلول های آبی با pH های مختلف که توسط اسید سولفوریک یا آمونیاک ایجاد گردیده با حجم برابر در تماس با فاز آلی قرار می گیرد. عمل هم زدن توسط دستگاه همزن مکانیکی انجام گرفت. مدت تماس در تمامی موارد یک ساعت در نظر گرفته شده و سرعت تکان دادن طوری تنظیم شده است که هنگام تماس تلاطم بیش از حد ایجاد نگردد. pH محلول آبی و همینطور میزان روی آن قبل و بعد از تماس اندازه گیری می گردد. مقدار روی در فاز آلی نیز با استفاده از موازنه جرم میان فاز آبی و آلی محاسبه می گردد.

نتایج و بحث

تاثیر pH بر روی استخراج

شکل ۱ تاثیر pH را بر روی درصد استخراج روی نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش

pH ميزان استخراج افزايش مي يابد مقدار 0.5 pH براي محلول آلي حاوي ۰.۳۰٪ حلال آلي D2EHPA در دماي C ۲۵ برابر ۰/۸۳ محاسبه شده است. چنانچه در اين شکل مشاهده مي شود با افزايش مقدار pH تعادلي مقدار روي استخراج شده بشدت افزايش مي يابد. بطوري كه در pH بيشتر از ۳ تقريباً تمام روي توسط D2EHPA استخراج مي شود. شكل ۲ ميزان تغييرات لگاريتم ضريب توزيع روي را بر حسب pH تعادلي محلول استخراج شده توسط حلال حاوي ۰.۳۰٪ حلال آلي D2EHPA در دماهاي مختلف نشان مي دهد. چنانچه در اين شكل ملاحظه مي گردد تغييرات فوق تقريباً به صورت خطي است. شيب اين خط براساس رابطه (۱۰) مي تواند بيانگر ضريب n باشد. در هر حال مي توان مقدار ثابت فوق را براي تمام شرايط تقريباً برابر ۰/۹۰۶ در نظر گرفت.

تأثير مولاريت D2EHPA بر استخراج

شكل ۳ ميزان لگاريتم ضريب توزيع بر حسب لگاريتم مولاريت D2EHPA براي نمونه هاي مختلف با مقادير مختلف اسيد يا باز را در دماي C ۲۵ نشان مي دهد. ملاحظه مي گردد كه ارتباط بين مقادير ذكر شده در اين شكل تقريباً به صورت خطي است. علاوه بر اين چنانچه در اين شكل مشاهده مي شود، با افزايش مقدار pH تعادلي محلول آبي تعادلي منحنی استخراج در مكان بالاتري قرار مي گيرد. شيب خطوط رسم شده در شكل ۳ مي تواند بيانگر مقدار l در معادله (۱۰) باشد. دليل اختلاف زياد بين مقادير بدست آمده براي l عدم توانايي ما در ايجاد شرايط كاملاً يكسان دما و pH براي مقادير مختلف D2EHPA است كه باعث ايجاد خطا مي گردد. تحت اين شرايط در اثر افزايش ميزان درصد D2EHPA ميزان استخراج افزايش پيدا مي كند و تمايل فاز آلي براي جذب فلز بيشتر مي شود. مقدار متوسط شيب بدون در نظر گرفتن غلظت اسيد يا درجه حرارت برابر ۱/۱۶۹ محاسبه شده است.

تأثير درجه حرارت

در شكل ۱ اثر درجه حرارت بر ميزان استخراج روي توسط حلال حاوي ۰.۳۰٪ حلال آلي D2EHPA نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه مي شود، با افزايش درجه حرارت ميزان استخراج افزايش مي يابد. مقدار اين افزايش در دماي بالا بسيار خفيف تر است. شكل ۴ ميزان تغييرات لگاريتم ضريب توزيع بر حسب $1/T$ (كه در آن T بر حسب درجه كلوين است) را براي مقادير اوليه اسيد يا باز براي حلال آلي حاوي

D2EHPA/۳۰ نشان می‌دهد. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود، تغییرات فوق تا حدودی خطی است. بنابراین میزان شیب این خطوط مطابق رابطه (۱۰) بیانگر میزان ΔH°_{app} می‌باشد.

تعیین رابطه تعادلی استخراج

همانگونه که در توضیحات ارائه شده در بخش‌های قبل گفته شده برای تعیین دقیق شرایط استخراج روی و محاسبه ضرایب $n, l, \Delta H^{\circ}_{app}$ و ΔS°_{app} باید در شرایط متفاوت پارامترهای استخراج فلز روی اندازه‌گیری شوند. برای تعیین رفتار و مشخصات دقیق استخراج فلز روی توسط حلال آلی D2EHPA از نرم افزارهای آماری موجود استفاده شد. نتیجه رگرسیون خطی پارامترهای تعریف شده به صورت زیر است.

$$\log D_M = 4.037 - \frac{3098.7}{T} + 0.906 \text{ pH} - 1.169 \log [\text{RH}] \quad (11)$$

لذا بر این اساس مقادیر ضرایب ΔH°_{app} ، ΔS°_{app} ، l و n به ترتیب برابر با $59320/6 \text{ J/mol}$ ، $-17/34 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$ ، $1/169$ و $0/906$ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

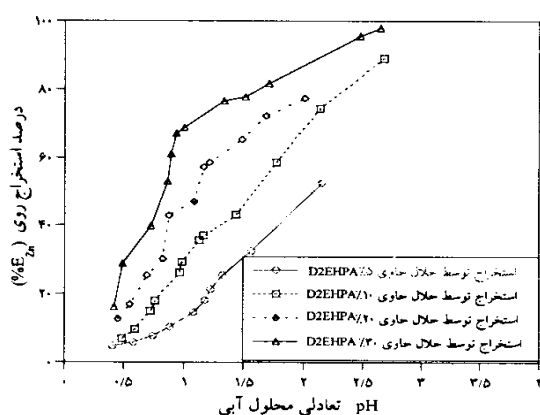
بر اساس مطالب ارائه شده به طور کلی نتیجه می‌شود که:

- ۱- افزایش pH باعث افزایش میزان استخراج فلز روی از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک می‌گردد و ضریب توزیع این فلز در شرایط ذکر شده نیز بر اثر افزایش pH افزایش می‌یابد.
- ۲- تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب pH تقریباً به صورت خطی است و شیب متوسط آن که بیانگر مقدار ثابت n در معادله (۱۰) است، برابر $0/906$ می‌باشد.
- ۳- تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به غلظت D2EHPA تقریباً خطی است و با دقت بسیار خوبی می‌توان از میان آن نقاط خط عبور داد شیب خط فوق که بیانگر میزان l در معادله (۱۰) می‌باشد، برابر $1/169$ است.
- ۴- میزان استخراج با افزایش میزان درصد D2EHPA افزایش می‌یابد.
- ۵- تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب $1/T$ تقریباً به صورت خطی است و از روی شیب خطوط مقدار انتالپی استاندارد ظاهری واکنش تقریباً برابر $59/32 \text{ KJ/mol}$ خواهد بود.

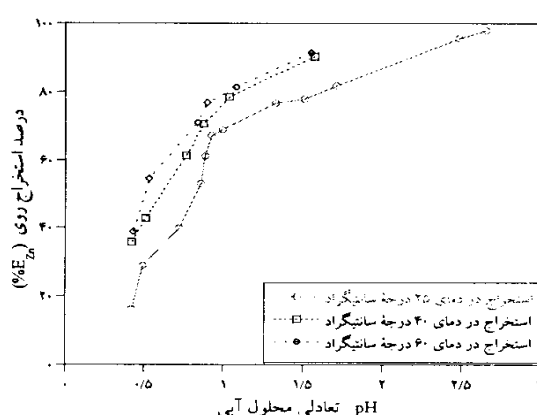
۶- واکنش استخراج روی توسط D2EHPA گرماگیر است و با افزایش دما میزان استخراج افزایش یافته و استخراج در pH های کمتری انجام می‌گیرد.
۷- مقدار انتروپی استاندارد ظاهری واکنش فوق برابر $17/34 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$ - می‌باشد.

مراجع

- 1- Zielinski M.: "Precipitation – stripping processes for heavy metals." Hydrometallurgy 48 (1998) P. 253.
- 2- Owusu G.: "Selective extraction of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution." Hydrometallurgy 47 (1998) P. 205.
- 3- Alguacil F.J., Alonso M.: "The effect of ammonium sulphat and ammonia on the liquid Extraction of zinc." Hydrometallurgy 53 (1999) P. 203.
- 4- Zhang P. and etal.: "Hydrometallurgical process for recovery of metal values." Hydrometallurgy 50 (1998) P. 61.
- 5- Marcus, Kertes, "Ion Exchange and solvent Extraction of Metal Complexes." wiley-Interscience, London, 1969.



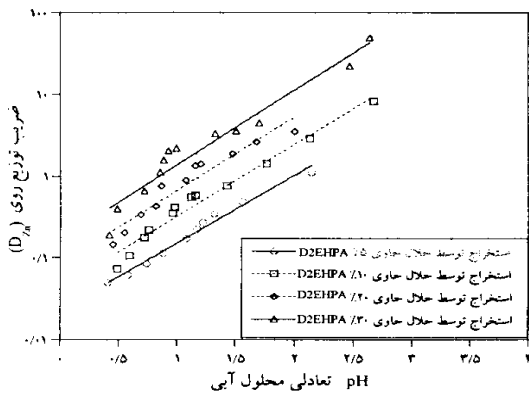
(ب)



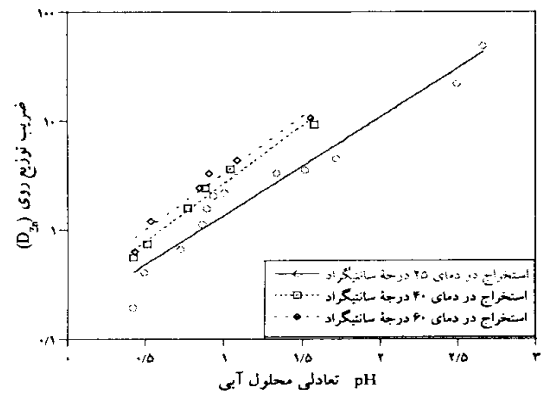
(الف)

شکل ۱- تاثیر تغییرات pH بر روی مقدار درصد استخراج روی

(الف) توسط حلال آلی حاوی ۳۰ درصد D2EHPA در دماهای مختلف (ب) در دمای 25°C توسط حلال‌های مختلف



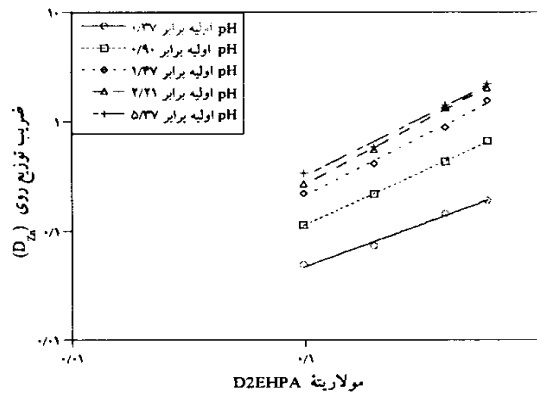
(ب)



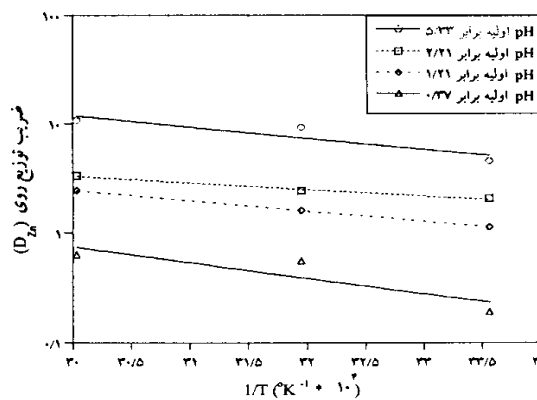
(الف)

شکل ۲- تاثیر تغییرات pH بر روی $\log D_{Zn}$

(الف) توسط حلال آلی حاوی ۳۰ درصد D2EHPA در دماهای مختلف (ب) در دمای ۲۵°C توسط حلال‌های مختلف.



شکل ۳- تغییرات $\log D_{Zn}$ بر حسب مولاریته D2EHPA در کروژین در دمای ۲۵°C.



شکل ۴- تغییرات $\log D_{Zn}$ بر حسب عکس دما با شرایط اولیه معین.