

## اصلاح خواص استخراج روی توسط TBP

داریوش درویشی<sup>۱</sup>، اسکندر کشاورز علمداری<sup>۲</sup>، سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۳</sup>،

زهرا مصحفی شبستری<sup>۴</sup>، مریم اکبری<sup>۵</sup>

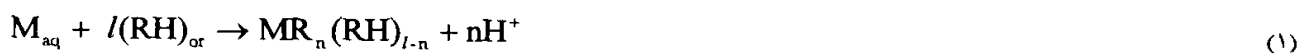
### چکیده

در این مقاله تاثیر پارامتر غلظت TBP بر روی اصلاح خواص استخراج روی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور محلولهایی با غلظت یکسان روی و pH های مختلف، با حجم یکسانی از محلول آلی حاوی ترکیبی از D<sub>2</sub>EHPA و TBP در سه دمای مختلف مخلوط می شوند تا عمل استخراج صورت گیرد. پس از استخراج pH و غلظت محلول آبی اندازه گیری می شوند و با مقادیر قبل از آزمایش مقایسه می شوند. این بررسی ها نشان داده اند، که افزایش TBP منجر به استخراج روی در pH های بالا می گردد. عمل استخراج توسط حلال آلی D<sub>2</sub>EHPA گرماگیر بوده و با افزایش TBP واکنش جذب گرماگیر تر می شود.

**واژه های کلیدی:** استخراج حلالی، روی، pH، درصد استخراج، ضریب توزیع، D<sub>2</sub>EHPA، TBP

### مقدمه

استخراج حلالی به دلیل افزایش تقاضای فلزات با درجه خلوص بالا، نگرانی در مورد مسائل زیست محیطی، احتیاج به تولید با قیمت پایین و کاهش پیاپی کانیها با عیار بالا، تبدیل به ابزار مهمی در فرآیند هیدرومتالورژی شده است. [۱] استخراج حلالی می تواند جهت تصفیه و تغلیظ محلول بکار رود. کاربردهای صنعتی فرآیند استخراج حلالی با بهبود توسعه استخراج کننده آلی به رشد خود ادامه می دهد. از اینرو انتخاب استخراج کننده آلی و طراحی فرآیند بستگی به اهداف فرآیند دارد. فرآیند استخراج حلالی ممکن است برای استخراج گزینشی فلزات با ارزش ناخالص به داخل فاز آلی باشد. فاز آلی غنی شده اغلب برای استخراج برگشتی فلزات توسط اسید آبی عاری سازی می شود. استخراج حلالی یک فرآیند تعادلی بصورت زیر می باشد:



که در آن RH استخراج کننده آلی،  $MR_n(RH)_{l-n}$  کمپلکس فلزی استخراج شده توسط فاز آلی،  $H^+$  پروتون

آزاد شده توسط

استخراج کننده آلی در هنگام تعویض کاتیون فلز  $M^{n+}$  می باشد. توزیع یون فلز بین فازهای آلی و آبی به

متغیرهایی از جمله

۱- فارغ التحصیل دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

۴- مربی دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۵- کارشناس دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

ترکیب محلول، pH تعادلی استخراج، غلظت و نوع استخراج کننده و نوع ماده رقیق کننده بستگی دارد [۱]. با توجه به معادله (۱) مقدار ضریب توزیع فلز M توسط رابطه زیر بدست می آید [۴]

$$\log D_M = \frac{-\Delta H_{app}}{2.3RT} + \frac{\Delta S_{app}}{2.3R} + npH + l \log[RH] \quad (2-الف)$$

که در آن  $D_M$  بصورت زیر تعریف می شود:

$$D_M = \frac{[M]_{or}}{[M]_{aq}} \quad (2-ب)$$

در فرآیند پالایش محلول روی، محلول حاصل از لیچینگ  $ZnSO_4$  تحت یک سری مراحل تصفیه قرار می گیرد تا انواع عناصر ناخواسته مانند آهن، آرسنیک، مس، کبالت، نیکل و کادمیم از محلول خارج شوند. کادمیم، مس، کبالت و نیکل توسط فرآیند سمناسیون پودر روی از محلول زدوده می شوند. کیک بدست آمده حاوی مس، نیکل، کبالت و کادمیم است که در محلول اسید سولفوریک برای بازیافت کادمیم و مقادیر اضافی روی حل می شوند. محلول لیچینگ معمولاً شامل روی، کادمیم، نیکل، مس و مقدار جزئی کبالت می باشد. از محلول بدست آمده برای بازیابی فلز روی و کادمیم به روش الکترو وینینگ استفاده می گردد. [۱]

مطالب ارائه شده در این مقاله نتایج مطالعاتی هستند که برای توانایی فرآیند استخراج حلالی در استخراج گزینشی روی از محلول سولفات روی انجام شده است، تا محلول سولفات روی با کیفیت بهتر جهت الکترو وینینگ تولید شود. از  $D_2EHPA$  (DEHPA) به عنوان استخراج کننده آلی استفاده می شود. تری بوتیل فسفات TBP به عنوان اصلاح خواص استخراج روی مورد استفاده قرار می گیرد. با کنترل دقیق pH، می توان روی و عناصر دیگر نظیر کادمیم را بصورت گزینشی استخراج کرد.

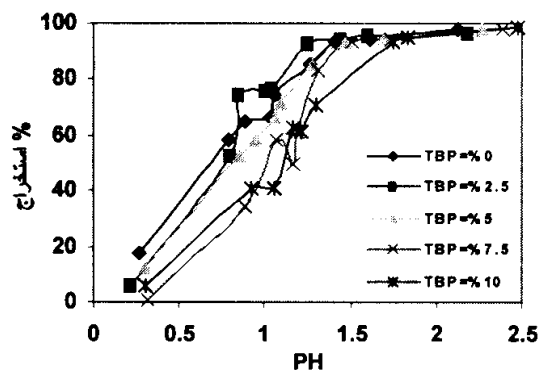
### روش تحقیق

مواد: فاز آلی به عنوان عامل استخراج کننده حاوی ۲۰٪  $D_2EHPA$  با درصدهای ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ TBP با خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت Fluka AB (سوئیس) می باشد این محلول در کرورزین صنعتی تولید پالایشگاه تهران رقیق شده است. محلول آبی مورد نیاز سولفات روی ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) می باشد، که در تهیه آن از سولفات روی خالص تولید شرکت کیان کاوه استفاده شده است. غلظت تمامی محلولهای مورد استفاده ۵ gr/lit بوده و جهت تنظیم pH از محلول های اسید سولفوریک و آمونیاک با غلظت های مختلف ساخت شرکت شیمیایی باران استفاده شده است.

روش: برای انجام آزمایشات مورد نظر مقدار ۲۰CC محلول سولفات روی با غلظت مشخص اسید یا باز به طور جدا گانه با ۲۰CC محلول فاز آلی حاوی ۲۰٪  $D_2EHPA$  و درصدهای مختلف TBP داخل ارلن ریخته می شود درب ارلن ها توسط در پوش پلاستیکی بسته شده و توسط دستگاه همزن مکانیکی به مدت یک ساعت تکان می خورند تا دو فاز آبی و آلی به خوبی متلاطم شده و به تعادل برسند. بعد از رسیدن به تعادل مخلوط دو فاز آبی و آلی به داخل قیف دکانتور منتقل می شوند تا این دو فاز از هم جدا شوند پس از آنکه فاز آبی از آلی جدا شد مقدار pH و غلظت روی در محلول آلی اندازه گیری می شود. برای اندازه گیری pH از یک دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت زاگ شیمی ایران و برای تعیین غلظت روی در محلول آبی از روش تیترا سنجی توسط محلول استاندارد EDTA و اندیکاتور Eirochrom black T استفاده شده است. این آزمایشات در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ با دقت دمائی  $\pm 1^\circ C$  انجام شده است. برای کنترل درجه حرارت از یک حمام بن ماری استفاده شده است.

## ارائه نتایج و بحث

تأثیر pH بر میزان استخراج روی: شکل (۱) تأثیر pH را بر روی درصد استخراج روی نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش pH میزان استخراج افزایش می یابد. مقادیر حاصل برای  $pH_{0.5}$  در درصد های مختلف TBP، در دمای  $25^{\circ}C$  در

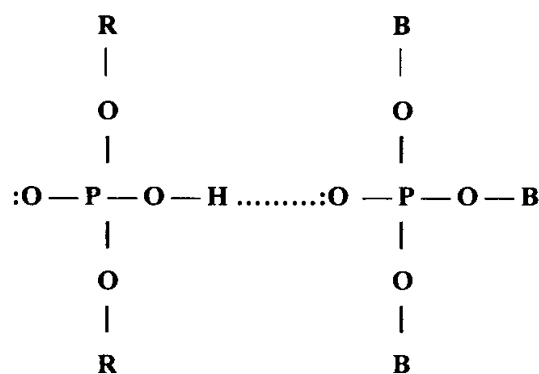


شکل ۱- تأثیر مقدار pH تعادلی فاز آبی در دمای محیط بر روی درصد استخراج توسط فاز آبی

جدول ۱- مقادیر  $pH_{0.5}$  استخراج روی در درصد های مختلف TBP

TBP درصد	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
$pH_{0.5}$	۰/۷۵	۰/۸	۰/۸۵	۱	۱/۱
$\Delta pH_{0.5}$	۰	۰/۰۵	۰/۱	۰/۲۵	۰/۳۵

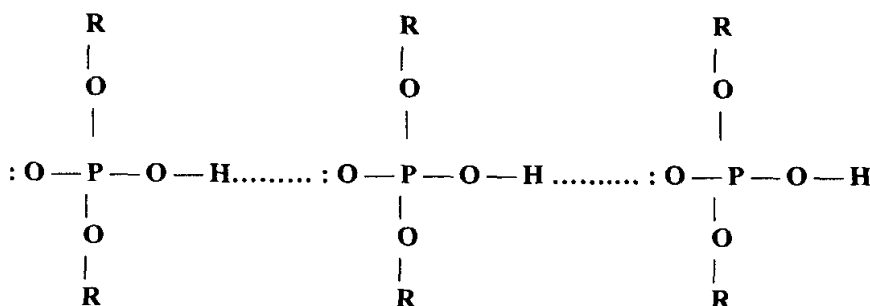
جدول (۱) درج شده است. همانطور که از جدول (۱) ملاحظه می گردد با افزایش درصد TBP میزان  $pH_{0.5}$  نیز افزایش می یابد. نتایج حاصل از آزمایشات حاکی از آن است که با افزایش درصد TBP میزان استخراج کم شده و در pH های بالاتری استخراج بطور کامل انجام می گیرد. علت کاسته شدن میزان استخراج توسط TBP مربوط می شود به ساختار شیمیایی TBP و  $D_2EHPA$ ، که در آن اکسیژن اسیدی TBP و هیدروژن اسیدی  $D_2EHPA$  (عامل جذب Zn) مطابق زیر با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار می کنند.



در واقع با افزایش غلظت TBP، غلظت عامل استخراج کننده  $D_2EHPA$  کم می شود و نمودار زیگموییدی استخراج روی را به سمت راست منتقل می کند. میزان  $\Delta pH_{0.5}$ ، تفاوت  $pH_{0.5}$  در  $TBP = 0\%$  و درصد های مختلف TBP در جدول (۱) درج

شده است و میزان انتقال نمودار به سمت راست را نشان می دهد. از این خاصیت می توان در جدایش فلزات بطور مطلوب استفاده کرد. شکل (۲-الف) میزات تغییرات لگاریتم ضریب توزیع روی را بر حسب  $pH$  تعادلی محلول استخراج شده توسط حلال حاوی ۲۰٪  $D_2EHPA$  و درصدهای مختلف TBP نشان می دهد. نتایج حاصل از این شکل حاکی از آن است که تغییرات فوق بصورت خطی است و شیب این خط در pH های کمتر از یک بطو متوسط ۱/۹ و در pH های بزرگتر بطور متوسط ۱/۰۵ می باشد این نتایج نشان می دهند که افزایش درصد TBP تاثیری بر روی شیب تغییرات فوق ندارد و با افزایش درصد TBP فقط مقدار ضریب توزیع کم خواهد شد.

نکته دیگر که از این نمودار مشاهده می شود، متفاوت بودن شیب نمودار در pH های کمتر از یک، و pH های بزرگتر از یک می باشد، علت این خواسته مربوط می شود به پلیمره شدن مولکول های  $D_2EHPA$  که در آن مولکول های  $D_2EHPA$  با یکدیگر بصورت زیر پیوند هیدروژنی برقرار می کنند و باعث کم شدن ضریب توزیع می گردند.



یکی از دلایل استفاده از TBP جلوگیری از خاصیت پلیمره شدن می باشد. همانطور که در فوق ذکر شد، افزایش غلظت TBP به علت برقراری پیوند هیدروژنی با  $D_2EHPA$  منجر به کاهش غلظت  $D_2EHPA$  می گردد و عمل پلیمره شدن به دلیل کاهش غلظت  $D_2EHPA$ ، یا کاهش احتمال برخورد مولکول های  $D_2EHPA$  انجام نمی گردد. اما همانطور که ملاحظه می گردد در دمای  $25^\circ C$  این عمل صورت نگرفته است در صورتی که با مشاهده شکل (۲-ب) ملاحظه می گردد که تغییرات شیب در دو دمای  $40^\circ C$  و  $60^\circ C$  در pH های مختلف برابر با ۱/۹ می باشد. در واقع می توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت TBP علاوه بر اینکه عمل استخراج را به تعویق می اندازد و منجر به جدایش بهتر و تصفیه فلز روی از دیگر فلزات می شود، در دماهای بالاتر از دمای محیط عمل استخراج را نیز بهینه می کند.

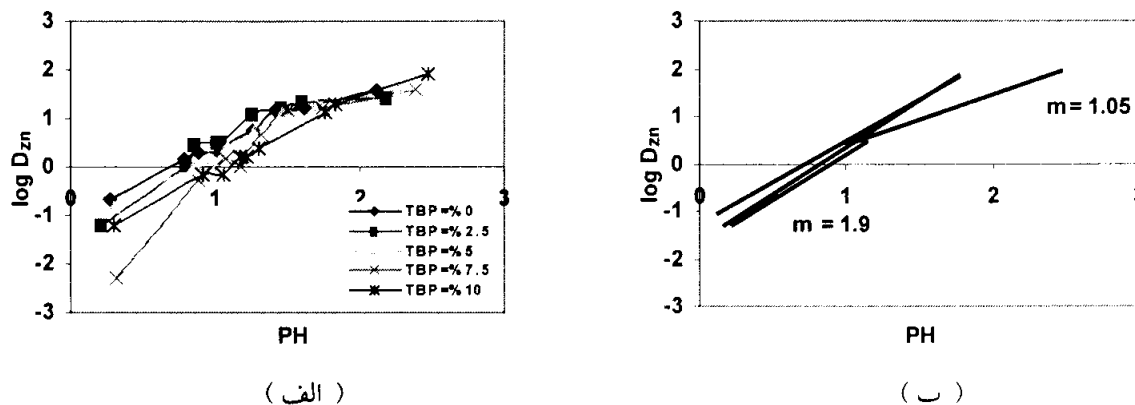
تاثیر درصد TBP بر میزان استخراج روی: تمام آزمایشات انجام شده بر روی استخراج روی با حلال ۲۰٪  $D_2EHPA$  با غلظت ۰/۴ مولار انجام شده است. اما همانطوریکه ذکر شد مقادیری از TBP می تواند منجر به کاهش غلظت  $D_2EHPA$  گردد. اگر فرض کنیم که غلظت حلال آلی (ترکیبی از  $D_2EHPA$  و TBP) تابعی از غلظت TBP باشد، می توان ترم  $\ln[RH]$  در معادله (۲) را بصورت زیر بازنویسی کرد.

$$\begin{aligned}
 [D_2EHPA] &= 0.4 \\
 [RH] &= 0.4 - a[TBP]
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$\ln[RH] = \ln 0.4 - \frac{b_1[TBP]}{0.4} + \frac{b_2[TBP]^2}{2 \times (0.4)^2} - \frac{b_3[TBP]^3}{3 \times (0.4)^3} + \frac{b_4[TBP]^4}{4 \times (0.4)^4} - \dots + (-1)^n \frac{b_n[TBP]^n}{n(0.4)^n} \tag{5}$$

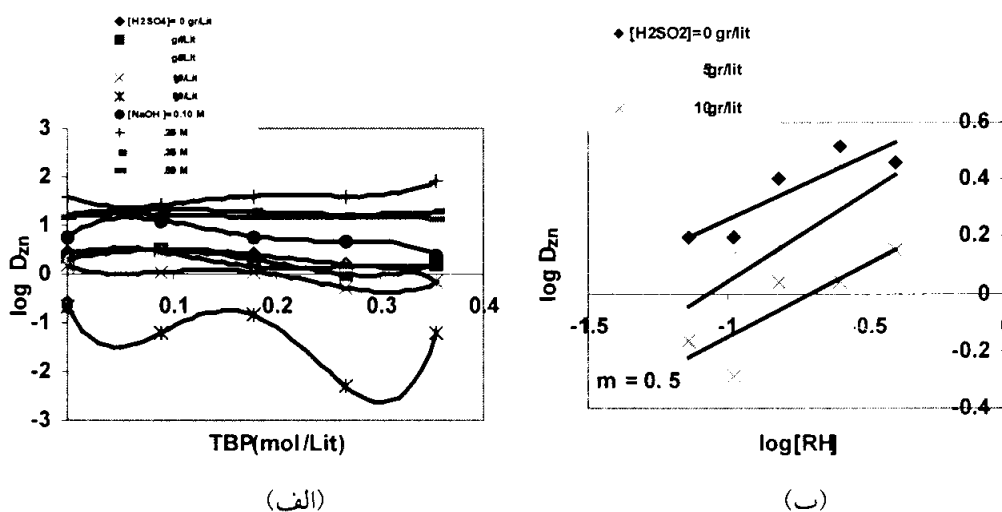
بنابراین به جای تغییرات لگاریتم ضریب توزیع و لگاریتم مولاریته  $D_2EHPA$  می توان از تغییرات لگاریتم ضریب توزیع و مولاریته TBP استفاده کرد. که این تغییرات در شکل (۳-الف) نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می گردد ارتباط میان

مقادیر ذکر شده در pH های بالا تقریباً بصورت خطی می باشد و شیب این خطوط به طور متوسط ۲-، ( $b_1=2$ ) می باشد. اما این ارتباط در pH های پایین (اسید ۵۰ گرم در لیتر) بصورت چند جمله ای می باشد. البته علت چند جمله ای بودن آن بر می گردد به شرایط نامتعادل استخراج در محیط هایی با pH پایین. همچنین شکل (۳-الف) نشان می دهد که با افزایش TBP میزان استخراج کاهش پیدا می کند و تمایل فاز آلی برای جذب فلز کمتر می شود.



شکل ۲- تغییرات  $\log D_{Zn}$  بر حسب pH (الف) دمای  $20^\circ C$  (ب) دماهای مختلف

با در نظر گرفتن ضریب  $b_1$  در رابطه فوق مقادیر غلظت استخراج کننده آلی مطابق جدول (۲) بدست می آید. شکل (۳-ب) تغییرات لگاریتم ضریب توزیع و لگاریتم مولاریته استخراج کننده آلی را مطابق جدول (۲) نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد، این تغییرات تقریباً خطی هستند و شیب این خطوط بیانگر مقدار  $I$  در معادله (۲) می باشد. با توجه به شیب خطوط تغییرات ضریب توزیع و غلظت ماده استخراج کننده، مقدار  $I$  برابر  $0/5$  بدست می آید.



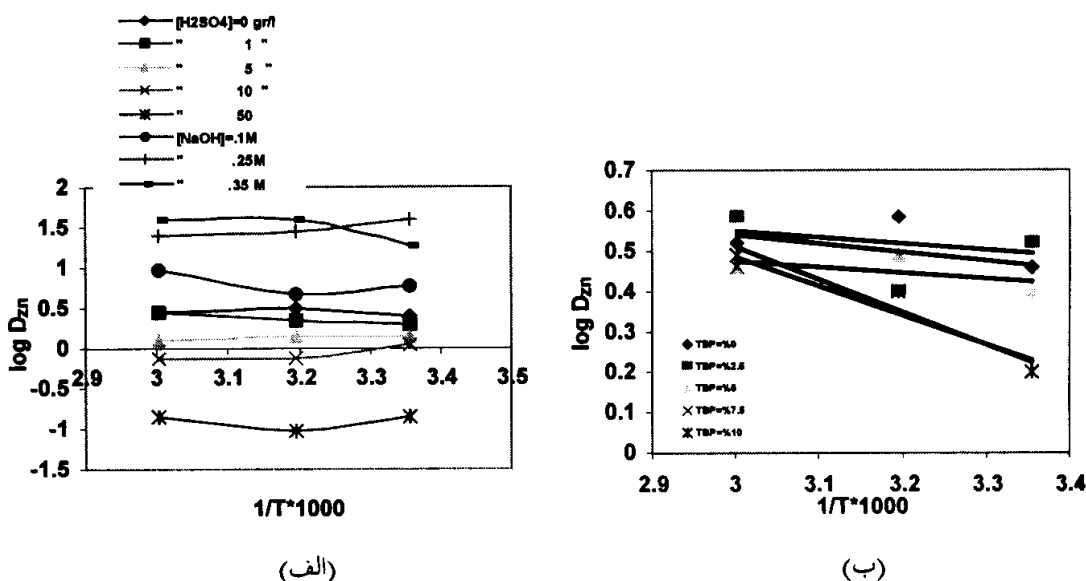
شکل ۳- (الف) تغییرات  $\log D_{Zn}$  بر حسب غلظت TBP (ب) تغییرات  $\log D_{Zn}$  بر حسب  $\ln [RH]$

جدول ۲- مقادیر غلظت معادل ماده استخراج کننده در دردهای مختلف TBP

TBP	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
[RH]	۰/۴	۰/۲۵۶	۰/۱۶۵	۰/۱۰۵	۰/۰۷۲

تأثیر درجه حرارت: در شکل (۴-الف) اثر درجه حرارت بر میزان استخراج روی توسط حلال آلی حاوی ۵٪ TBP در محیط های مختلف اسیدی و بازی نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می گردد با افزایش درجه حرارت میزان استخراج افزایش می

یابد. چنانچه در این شکل مشاهده می شود تغییرات فوق تاحدودی خطی است بنابراین میزان شیب این خطوط مطابق رابطه (۲) بیانگر میزان  $\Delta H_{app}$  می باشد. با توجه به منفی بودن شیب خطوط می توان نتیجه گرفت که واکنش استخراج روی گرماگیر است شکل (۴-ب) اثر درجه حرارت بر میزان استخراج را در حلال های متفاوت آلی و محیط  $gr/lit$  اسید نشان می دهد. نتایج حاصل از این شکل گفتمان آن است که با افزایش غلظت TBP شیب خطوط افزایش می یابد. افزایش شیب خطوط در غلظت های بالای TBP بیشتر می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که با افزایش TBP واکنش گرماگیرتر می گردد بنابراین در یک دمای ثابت افزایش TBP منجر به کاهش میزان استخراج می گردد. دلیل این امر شکستن پیوندهای هیدروژنی مولکولهای TBP و  $D_2EHPA$  میباشد.



شکل ۴- تاثیر درجه حرارت بر میزان استخراج روی (الف) توسط حلال آلی حاوی ۰٪ TBP در محیط های مختلف اسیدی و بازی (ب) توسط حلال آلی با درصد TBP مختلف در محیط اسیدی  $gr/lit$  صفر اسید سولفوریک

### نتیجه گیری

- ۱- افزایش pH باعث افزایش میزان استخراج فلز روی از محیط آبی می گردد و ضریب توزیع این فلز در شرایط ذکر شده نیز بر اثر افزایش pH، افزایش می یابد.
- ۲- تغییرات ضریب توزیع بر حسب pH بصورت خطی است و شیب متوسط آن که بیانگر n در معادله (۲) است در دمای محیط تقریباً ۱/۱ و در دماهای بالاتر تقریباً برابر ۱/۹ است.
- ۳- تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به غلظت TBP در pH های بالا تقریباً بصورت خطی است و در pH های پایین بصورت چند جمله ای است زیرا در pH های پایین شرایط استخراج نامتعادل می باشد.
- ۴- میزان استخراج با افزایش میزان درصد TBP کاهش می یابد.
- ۵- تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به لگاریتم غلظت معادل ماده استخراج کننده آلی بصورت خطی است و شیب این مقدار بطور متوسط ۰/۵ می باشد.
- ۶- واکنش استخراج توسط حلال آلی (ترکیب  $D_2EHPA$  و TBP) گرماگیر است و با افزایش دما میزان استخراج افزایش می یابد.

۷- با افزایش درصد TBP شیب خطوط لگاریتم ضریب توزیع بر حسب  $1/T$  افزایش می یابد و عمل استخراج گرماگیرتر می شود.

#### مراجع

- 1- Owusu G : “ Selective extraction of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni Sulphate solution.” Hydrometallurgy 47 (1998) P.205.
- 2- Marcus, Kertes, “Ion Exchange and solvent extroction of metal complexes. “ wiley inter science, London, 1969.
- 3- Preston. J.S. : “ The selective solvent extraction of cadmium by mixture of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphids.” Hydrometallurgy 36(1994) P.61.
- ۴- مهدی سلیمی، خطیب الاسلام صدرنژاد، اسکندر کشاورز علمداری: “استخراج حلالی روی از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط حلال های اورگانوفسفرو” چهارمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، تهران ۱۳۷۹، ۵۶۶ - ۵۵۹
- ۵- اسکندر کشاورز علمداری ، سید خطیب الاسلام صدرنژاد: “ ترمودینامیک استخراج مولیبدن توسط حلال آلی TBP” دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۱۳۷۹، ۱۰۲-۹۳
- ۶- مسعود عباسپور، خطیب الاسلام صدرنژاد، اسکندر کشاورز علمداری: “ پارامترهای موثر در استخراج مس توسط  $D_2EHPA$ ” دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۱۳۷۹، ۸۶ - ۸۱