

بنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ايران

تهران ۱۴-۱۶ آبان ماه ۱۳۸۰

دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت دانشگاه صنعتی امیرکبیر

استخراج همزمان روی - کادمیوم از محلول لیچینگ روی توسط اسید سولفوریک

داریوش درویشی^۱ - اسکندر کشاورز علمداری^۲ - سیدخطیب الاسلام صدرنژاد^۳ - زهرا مصحفی شبستری^۴ - مریم اکبری^۵ - مهدی سلیمی^۶

۱، ۲، ۴ و ۵ - دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ - دانشکده مهندسی علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف ۶ - شرکت ارس زنجان

چکیده

استخراج حلالی یکی از روشهای تصفیه فلزات از محلول ها و پس آبهای صنعتی می باشد که طی آن یونهای فلزی از یکدیگر جدا می گردند. در آزمایشات انجام شده تاثیر برخی از پارامترهای موثر بر روی روند استخراج همزمان روی و کادمیوم نظیر pH تعادلی محلول، غلظت عامل استخراج کننده و درجه حرارت مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج بدست آمده بهترین شرایط جدا سازی روی و کادمیوم در محدوده pH از ۰/۳ تا ۰/۸ و D2EHPA ۱۰٪ تا ۲۰٪ و دمای ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد می باشد. این درحالیست که استخراج همزمان روی و کادمیوم توسط D2EHPA خالص در یک مرحله استخراج انجام نخواهد گرفت و برای استخراج یک مرحله ای نیاز به استفاده از Modifier می باشد

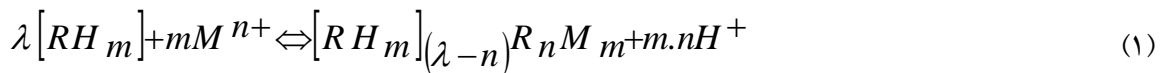
واژه های کلیدی: استخراج حلالی، روی، کادمیوم، D2EHPA، pH، ضریب توزیع، درصد استخراج

مقدمه

فلزات سنگین بیشتر اجزاء بسیار زیان بخش باطله ها و پس آبهای صنعتی را تشکیل می دهند. با

توجه به سمی بود برخی از این فلزات باید این فلزات را از باطله ها و پس آبهای صنعتی خارج نمود. به عبارت دیگر این فلزات مواد با ارزشی هستند که باید بازیابی شوند [۱]. فلز کادمیوم عنصری بسیار سمی است، که وجود آن در محیط زیست به ویژه محلول در آبهای زیر زمینی منجر به امراض کلیوی و ناراحتی های ریوی از جمله تنگی نفس می گردد. از طرف دیگر کادمیوم عنصری استراتژیک می باشد، که در صنایع انرژی هسته ای به عنوان کاهنده نوترون مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین این عنصر در ساخت باتریهای کادمیوم- نیکل دار استفاده می شود. در صنایع سرب و روی مقداری از این عنصر به صورت باطله به همراه عناصر دیگر نظیر نیکل، کبالت، مس و... وارد محیط زیست به ویژه آبهای زیر زمینی می گردد. بنابراین فرایند استخراج کادمیوم از باطله ها و پس آبهای صنعتی از دیدگاه اقتصادی و زیست محیطی جالب به نظر می رسد [۱].

برای بازیابی فلزات سنگین از باطله ها و پس آبهای صنعتی چندین روش وجود دارد. بعضی از آنها بر پایه استخراج حلالی یون فلز از محلول می باشند که در آن یون فلزی جایگزین هیدروژن اسیدی استخراج کننده آلی طبق واکنش زیر می باشد [۲]:



با توجه به خاصیت استخراج کننده های اسیدی در تشکیل پیوند هیدروژنی می توان در مورد آن چنین تصور کرد که مولکولهای استخراج کننده به صورت پلیمری است و λ مولکول ساختاری را ایجاد کرده اند که می توانند m یون هیدروژن را با فلز تعویض نمایند [۴]. با توجه به رابطه نوق ضریب توزیع یون فلز بین فاز آبی و آلی بصورت زیر می باشد:

$$\log D = \frac{-\Delta H_{app}}{2.3RT} + \frac{\Delta S_{app}}{2.3R} + mn pH + \lambda \log [RH_n] + (m-1) \log [M^{n+}] \quad (2)$$

که در آن ΔH_{app} و ΔS_{app} به ترتیب انتالپی و انتروپی ظاهری بوده و D بصورت زیر تعریف می شود:

$$D = \frac{\sum [M]_{or}}{\sum [M]_{aq}} \quad (3)$$

در فرآیند پالایش هدف جدایش انتخابی فلزات از محلول می باشد. بنابراین باید شرایط محیطی از جمله pH و غلظت ماده استخراج کننده بصورتی انتخاب شوند تا ضریب توزیع

يک يون فلزی افزايش و يون فلزی ديگر کاهش يابد. با توجه به اين توضيح تابع β (فاکتور جدایش) بصورت:

$$\beta = \frac{D_M}{D_N} \quad (4)$$

تعريف می شود. در اين تابع D_M , D_N بيانگر ضريب توزيع دو يون فلزی N, M در محلول می باشند. با بکارگيري معادلات (۲) و (۴) فاکتور β برحسب پارامترهای مختلف بصورت زیر:

$$\log \beta = \frac{-H}{2.3RT} + \frac{S}{2.3R} + K \text{ pH} + L \log[RH_m] + C \quad (5)$$

بدست می آيد. که در اين رابطه ضرایب L, K, S, H تفاوت ضرایب ذکر شده در معادله (۲) برای دو يون فلزی N, M بوده و C مقدار ثابت می باشد.

مطالب مندرج در اين مقاله نتایج تحقیقاتی هستند، که استخراج همزمان روی و کادمیوم را مورد بررسی قرار می دهد. در اين مقاله شرایط محیطی مناسب جهت استحصال جداگانه روی و کادمیوم توسط حلال آلی D2EHPA رقیق شده در کروژين مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

یونهای فلزی روی و کادمیوم موجود در فاز آبی بصورت جداگانه از توسط محلولهای آلی شامل ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد D2EHPA که رقیق شده در کروژين استخراج گردیدند. غلظت یونهای فلزی روی و کادمیوم در محلول آبی جداگانه ۵ گرم در لیتر بوده است. در اين آزمایش حجم های مساوی از محلول های آبی و آلی به مدت یک ساعت توسط یک دستگاه هم زن مکانیکی به هم زده می شوند تا به تعادل برسند. بعد از جدایش فازهای آبی و آلی توسط قیف دکانتور، pH تعادلی محلولهای آبی توسط یک دستگاه pH متر دیجیتال مدل زاگ شیمی اندازه گیری شد. همچنین برای تعیین درصد استخراج و ضريب توزيع يون فلزی میان فاز آبی و آلی، غلظت محلولهای آبی بعد از تعادل به روش تیتراسیون با استفاده از محلول EDTA و شناساگر EirochromblackT اندازه گیری شد. آزمایشات فوق در سه دمای ۲۵، ۴۰، ۶۰ درجه سانتی گراد با دقت دمای ± 1 انجام شد. برای کنترل درجه حرارت از یک

حمام بن ماری استفاده گردید.

نتایج و بحث

تابع β را برای یون روی و کادمیوم بصورت زیر تعریف می شود:

$$\beta = \frac{D_{zn}}{D_{cd}} \text{ و } \beta = f(\text{pH}, [\text{RH}], T) \quad (6)$$

با توجه به رابطه فوق در صورتیکه مقدار β به سمت بی نهایت یا صفر میل نماید، استخراج یکی از این دو عنصر به سمت صفر میل خواهد نمود، که در این صورت جدایش دو یون بصورت بهینه انجام خواهد گرفت.

تاثیر pH بر میزان استخراج:

برای بررسی تاثیر pH آزمایشهایی با استفاده از محلولهای 5 gr/lit روی و کادمیم با غلظت های متفاوت اسید و باز انجام گرفت. شکل (1) منحنی های استخراج روی کادمیوم را برای استخراج کننده حاوی 30٪ D2EHPA در دمای 25 درجه سانتی گراد نشان می دهد. با توجه به این شکل ملاحظه می شود که استخراج فلز روی در pH های بالاتری نسبت به فلز کادمیوم انجام می گیرد. مقدار $\text{pH}_{0.5}$ (مقدار pH ای که در آن 50 درصد از فلز استخراج مس شود) برای استخراج روی و کادمیوم به ترتیب برابر 0/8 و 0/28 می باشد. بنابراین در صورت استخراج 50٪ یون کادمیوم از فاز آبی میزان ناچیزی یون روی وارد فاز آلی می شود.

در شکل (2) تغییرات لگاریتم تابع β برحسب pH نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می گردد، تغییرات β برحسب pH بصورت خطی است. شیب این خط برابر با 0/74 می باشد. این مقدار بیانگر ضریب تغییرات pH در رابطه (5) می باشد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود با افزایش pH مقدار تابع β کاهش می یابد. همانطور که در شکل (1) ملاحظه می شود در محدوده pH برای استخراج روی 2/5 - 0/2 و برای کادمیوم 1/3 - 0/3 می باشد. تحت شرایط فوق هیچگاه تابع β به سمت بی نهایت یا صفر میل نخواهد کرد.

بنابراین استخراج روی و کادمیوم با استخراج کننده D2EHPA بصورت بهینه انجام نخواهد گرفت. البته این بدان معنا نیست که جدایش همواره صورت نخواهد گرفت، بلکه تحت این شرایط برای جدایش بهتر نیاز به مراحل بیشتری از استخراج خواهد بود در واقع در صورتی که تابع β تحت شرایط محیطی استخراج روی و کادمیوم به سمت بی نهایت یا صفر میل نماید تصفیه روی و کادمیوم در تعداد مراحل کمتری انجام خواهد گرفت.

تأثیر غلظت D2EHPA بر میزان استخراج

تأثیر تغییرات غلظت D2EHPA بر میزان استخراج روی و کادمیم در غلظت های متفاوت ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۳) اثر غلظت D2EHPA بر مقدار تابع β مشاهده می شود. همانطور که در این شکل مشاهده می شود تغییرات فوق تیر به صورت خطی است. شیب این خط که بیانگر ضریب $\log [RH_m]$ در معادله (۵) می باشد، تقریباً برابر با $-۰/۲۸$ می باشد. بر اساس آنچه که در این شکل مشاهده می شود، تغییرات β با توجه به تغییرات غلظت D2EHPA تغییر چندانی نمی کند. در واقع غلظت ماده استخراج کننده آلی تأثیر چندانی بر روی جدایش بهینه یونهای فلزی ندارد. اما با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول (۱) نتیجه می شود که با افزایش غلظت ماده استخراج کننده فقط استخراج روی و کادمیوم بطور مناسب افزایش یافته است.

تأثیر دما بر میزان استخراج

تأثیر تغییرات درجه حرارت بر روی استخراج روی و کادمیم در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۶۰ بررسی گردید، نتایج این بررسی ها در شکل (۴) نشان داده شده است. چنانچه از شکل مشاهده می شود تغییرات β برحسب دما تابعی خطی است. شیب این خط که بیانگر میزان تفاوت آنتالپی مجازی ظاهری استخراج روی و کادمیوم می باشد برابر با -۱۰۵۷ می باشد، از طرفی با مشاهده تغییرات β نتیجه می شود که تغییرات دمایی تأثیر چندانی بر روی فاکتور β نخواهد داشت. از آنجایی که استخراج روی گرما گیر [۴] و کادمیم گرمازا [۵] هستند افزایش دما استخراج روی

و کادمیم را بطور مناسب افزایش خواهد داد، اما افزایش دما باید تا جاییکه جدایش را بهینه کرده و مشکلی برای ماده استخراج کننده آلی نداشته باشد، انتخاب گردد. بنابراین لازم است که محدوده دمایی بین ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد انتخاب گردد. نتایج بدست آمده از آزمایشات بعد از تهیه یک بانک اطلاعاتی توسط نرم افزار spss مورد بررسی قرار گرفت. معادله ای که برای فاکتور β بدست آمده است بصورت زیر می باشد:

$$\log \beta = 2.057 - \frac{737}{T} - 0.589 \log[RH_m] - 0.738 \text{pH} \quad (7)$$

در این معادله دما برحسب کلورین و غلظت $[RH_m]$ برحسب مول بر لیتر می باشد. دلیل اختلاف موجود میان ضرایب معادله ۷ و نتایج بدست آمده از شکل های ۳ و ۴ مربوط به عدم امکان آزمایش در شرایط pH ثابت است.

نتیجه گیری

تحقیقات انجام شده حاکی از توانایی استخراج حلالی در جدایش انتخابی هر دو فلز روی و کادمیوم از محلول سولفات روی و کادمیوم دارد، با توجه به نتایج بدست آمده، pH مهمترین عامل در بهینه سازی جدایش روی و کادمیوم می باشد. بنابراین برای استخراج گزینشی روی و کادمیوم باید کنترل دقیق بر روی pH تعادلی داشت. و برای عامل ماده استخراج کننده باید اصلاحاتی را با استفاده از بعضی Modifier ها در نظر گرفت. با توجه به اینکه فاکتور β تحت شرایط پارامتر ذکر شده به سمت مقادیر بی نهایت و یا صفر میل نکرده است، بنابراین استفاده از استخراج کننده D2EHPA بدون Modifier در تصفیه پس آبهای صنعتی مقرون به صرفه نیست زیرا در آن صورت نیاز به مراحل بیشتری از استخراج خواهد داشت.

مراجع

- 1- G. Owusu: "Selective Extraction of Zn and Cd from Zn - Cd - Co- Ni Sulfide Solution", Hydrometallurgy, 47, (1998), p.205.
- 2- J. S. Preston, "The Selective Solvent Extraction of Cadmium by Mixture of

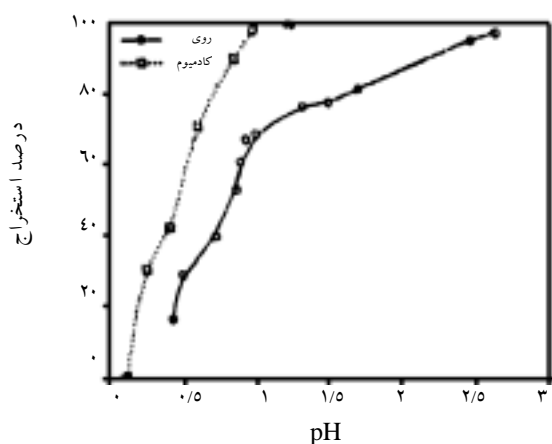
Carboxylic Acids and Trialkyl-phosphine Sulfides.” Hydrometallurgy 36 (1998) p 191
 3- S. Zielinski;” Precipitation – stripping processes for heavy metals.”
 Hydrometallurgy 48 (1998) 253-263

۴- مهدی سلیمی، سید خطیب الاسلام صد نژاد، اسکندر کشاورز علمداری: استخراج حلالی روی از محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط حلال های اورگانوفسفرو ” چهارمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ايران، تهران ۱۳۷۹، ص ۵۵۹-۵۶۶ .

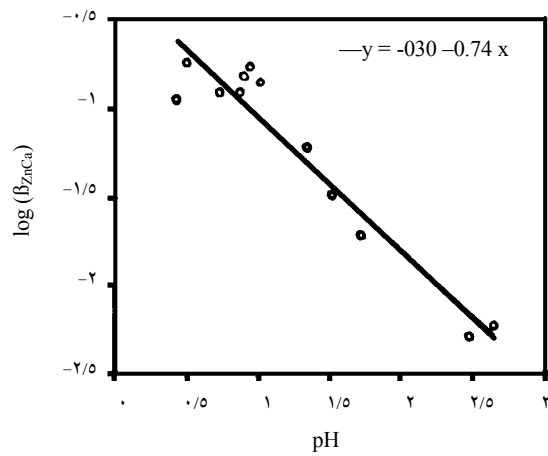
۵ - مهدی سلیمی، اسکندر کشاورز علمداری، سید خطیب الاسلام صدرنژاد، زهرا مصحفی شبستری، مریم اکبری، استخراج حلالی کادمیوم با استفاده از حلال های اورگانوفسفریک اسیدی پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ايران، تهران ۱۳۸۰

جدول ۱ - مقادير درصد استخراج روی و کادمیوم در غلظت های مختلف D2EHPA در pH = ۰/۸

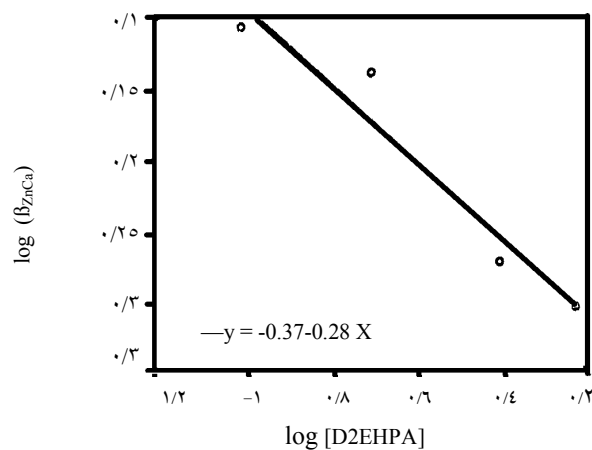
%D2EHPA	β	%E _{Zn}	%E _{Cd}
۵	۰/۳۸	۱۰/۶۸	۲۳/۷۹
۱۰	۰/۲۵	۲۱/۱۵	۵۱/۳۶
۲۰	۰/۱۷	۳۷/۶۲	۷۸/۱۲
۳۰	۰/۱۳	۴۹/۲۱	۷۸/۹۳



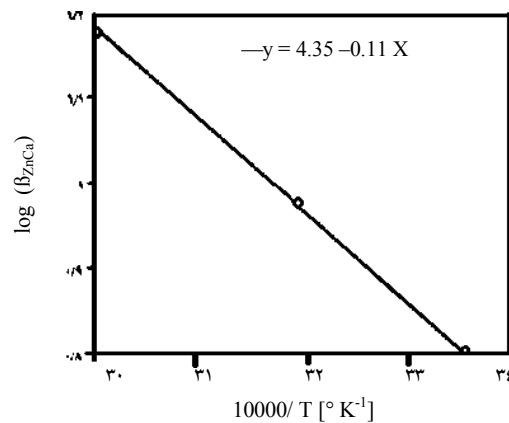
شکل ۱- درصد استخراج روی و کادمیوم بر حسب pH در دمای محیط توسط حلال آلی ۳۰٪ D2EHPA



شکل ۲- تغییرات تابع β برحسب pH در دمای محیط توسط حلال آلی ۳۰٪ D2EHPA



شکل ۳- تغییرات تابع β برحسب غلظت حلال آلی در دمای محیط و غلظت ثابت اسید ۱۰ گرم بر لیتر



شکل ۴- تغییرات تابع β برحسب عکس دما در غلظت ثابت اسید ۱۰ گرم بر لیتر توسط حلال آلی ۳۰٪ D2EHPA