

پارامترهای موثر در استخراج نیکل توسط D2EHPA با اصلاح کننده TBP

ابوالفضل اوحدي زاده^۱، اسکندر کشاورز علمداری^۲، سيد خطيب الاسلام صدرنژاد^۳، زهرا مصحفی شيبستری^۴،

مریم اکبری^۵

۱ و ۲ و ۴ و ۵ - دانشکده مهندسی معدن متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیر کبیر

۳ - دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

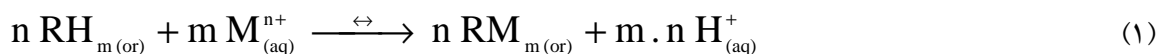
هدف از ارائه این مقاله بررسی تاثیر پارامترهای pH، دما، درصد TBP بر میزان استخراج نیکل توسط محلول ۲۰٪ D2EHPA می باشد. برای این کار محلول هایی با غلظت های یکسان نیکل و غلظت های مختلف اسید سولفوریک تهیه می شوند. سپس حجم یکسانی از این محلول ها با محلول حاوی D2EHPA و درصد های مختلف TBP مخلوط می شوند، تا عمل استخراج انجام شود. این کار در سه دمای مختلف انجام می شود. پس از انجام آزمایش غلظت نیکل و pH محلول های آبی اندازه گیری می شوند و با مقادیر قبیل از آزمایش مقایسه می شوند. نتایج حاصله حاکی از آن است که تغییرات درصد استخراج نیکل با pH به صورت منحنی S شکل زیگموییدی است و با افزایش درصد TBP منحنی ها به سمت راست کشیده شده اند، ضمن این که در محدوده دمایی ۲۸ تا ۶۰ درجه استخراج نیکل تابعی از دما نیست

واژه های کلیدی: استخراج حلالی، نیکل، D2EHPA، TBP (تری بوتیل فسفات)، pH، ضریب توزیع، درصد استخراج

مقدمه

فرآیندهای هیدرومتالورژی به عنوان یکی از روش های مهم در متالورژی استخراجی بعضی از کانی های که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست مطرح می باشد. استخراج این کانی ها توسط فرآیندهای هیدرومتالورژی اقتصادی تر می شود. در فرآیندهای هیدرومتالورژی ابتدا سنگ معدن تحت لیچینگ اسیدی قرار می گیرد در نتیجه علاوه بر یون مورد نظر یون های دیگر نیز وارد فاز آبی می شوند. بنابراین بعد از فرآیند لیچینگ به منظور بالابردن غلظت نیکل در محلول آبی و حذف ناخالصی ها از فرآیند استخراج حلالی استفاده می شود. استخراج حلالی، استخراج گزینش شده یک فلز از فاز آبی توسط یک حلال آلی و جدا کردن آن از فاز آبی می باشد. فاز آلی غنی شده برای استخراج برگشتی فلزات توسط اسید آبی عاری سازی می شود در مرحله استخراج حلالی کاتیون فلزی باید از فاز آبی وارد فاز آلی شود. فاز آلی شامل دو جزء استخراج کننده و رقیق کننده است.

استخراج کننده ماده ای است که می تواند با کاتیون فلزی ترکیب شود و کاتیون را وارد فاز آلی کند. بعضی از استخراج کننده ها دارای خاصیت جذب انتخابی می باشند. به عنوان مثال حلال های لیکس و کلکس که در استخراج مس به کار می روند دارای قدرت جذب بسیار بالای مس نسبت به سایر عناصر می باشند. ولی D2EHPA دارای خصوصیات انتخابی نمی باشد، یا به عبارت دیگر منحنی های استخراج عناصر هنگام استفاده از این ماده آلی نزدیک به هم می باشد. یکی از اهداف استفاده از تری بوتیل فسفات (TBP) بهبود موارد ذکر شده می باشد. رقیق کننده ماده ای است که استخراج کننده را در خود حل می کند تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. استخراج کننده اغلب یک اسید آلی است که می تواند به فاز آبی یون هیدروژن بدهد و از آن کاتیون فلزی دریافت کند. واکنش شیمیایی تعادلی استخراج سیستم استخراج کننده اسیدی به شرح ذیل است.



که در این رابطه ثابت تعادل به صورت:

$$K = \frac{a_{\text{RM}_m}^n \cdot a_{\text{H}^+}^{m \cdot n}}{a_{\text{RH}_m}^n \cdot a_{\text{M}^{n+}}^m} \quad (2)$$

تعريف می شود که در آن a_i بيانگر فعاليت جزء i ام رابطه تعادلی (۱) می باشد. اگر به جای مقدار اکتیویته مقدار ضريب اکتیویته در جزء مولی جایگزین شود رابطه (۲) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$K = \frac{[RM_m]^n [H^+]_{m,n}}{[RH_m]^n [M^{n+}]^m} \cdot \frac{\gamma_{RM_m}^n \cdot \gamma_{H^+}^{m,n}}{\gamma_{RH_m}^n \cdot \gamma_{M^{n+}}^m} = \frac{[RM_m]^n [H^+]_{m,n}}{[RH_m]^n [M^{n+}]^m} * Q \quad (3)$$

در رابطه فوق Q نسبت ضرایب اکتیویته اجزاء تشکیل دهنده است. اگر ضريب توزیع فلز M بصورت:

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

تعريف شود، در صورتی که فلزات استخراج شده در فاز آلی به صورت کمپلکس تشکیل شده باشند رابطه (۳) به صورت:

$$K = \frac{D_M^n \cdot [H^+]^{m,n}}{[RH_m]^n \cdot [M^{n+}]^{m-n}} * Q \quad (5)$$

نوشته می شود. با گرفتن لگاریتم از این رابطه و جایگزین کردن تعريف اسیدیته خواهیم داشت:

$$\log D_M = \frac{1}{n} \cdot \log \frac{K}{Q} + \log [RH_m] + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}] + m \text{ pH} \quad (6\text{-الف})$$

از آنجایی که $\frac{K}{Q}$ تابعی از دما می باشد با جایگزین کردن مقدار انرژی آزاد ظاهری معادل با

این مقدار می توان رابطه فوق را بصورت زیر نشان داد:

$$\log D_M = \frac{1}{nR \text{Ln}10} \left(-\frac{\Delta H_{app}}{T} + \Delta S_{app} \right) + \log [RH_m] + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}] + m \text{PH} \quad (6\text{-ب})$$

که در این رابطه RH_m استخراج کننده آلی ΔH_{app} و ΔS_{app} به ترتیب معادل آنتالپی استاندارد ظاهری و آنتروپی استاندارد ظاهری واکنش استخراج فلز هستند. با اندازه گیری مقدار ضريب جذب در شرایط معین و دماهای گوناگون می توان واکنش استوکيومتریك استخراج را معین نموده و مقدار آنتالپی ظاهری و آنتروپی ظاهری جذب را بدست آورد. مقدار $\text{pH}_{0.5}$ که در آن ۵۰٪ استخراج صورت گرفته است (pH استخراج) از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. در این شرایط اگر pH تعادلی آبی بیش از pH استخراج باشد استخراج (Extraction) صورت می گیرد. اگر pH تعادلی کمتر از pH استخراج باشد فرآیند بازیابی (stripping) صورت

خواهد گرفت.

روش تحقیق

مواد

محللول سولفات نیکل با غلظت ۵ گرم بر لیتر از حل کردن سولفات نیکل آبدار ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) تولید شرکت پانراک - اسپانیا و اسید سولفوریک با خلوص آزمایشگاهی از محصولات شرکت شیمیایی باران و سود (NaOH)، در آب مقطر تهیه شد. فاز آلی استفاده شده حاوی ۲۰٪ D2EHPA به عنوان استخراج کننده و درصدهای مختلف TBP ساخت شرکت Fluka می باشد. از کروزین (نفت سفید) تولید پالایشگاه تهران به عنوان رقیق کننده استفاده شد.

روش آزمایش

ابتدا پنج نمونه سولفات نیکل با غلظت ۵ گرم بر لیتر نیکل و غلظت های ۰، ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک تهیه شد. برای آماده کردن محلول های با pH بالاتر محلول های حاوی ۵ گرم بر لیتر نیکل با غلظت های مختلف سود تهیه شد. علاوه بر این ۵ نوع محلول آلی حاوی استخراج کننده D2EHPA با مقدار ثابت ۲۰٪ و TBP با درصدهای ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۷۰ رقیق شده در کروزین تهیه شد.

برای انجام آزمایش مقدار ۲۰ CC از محلول آبی با ۲۰CC محلول آلی داخل ارلن برای مدت زمان یک ساعت توسط یک دستگاه همزن مکانیکی مخلوط می شوند تا دو فاز آبی و آلی به تعادل برسند. بعد از رسیدن به تعادل مخلوط دو فاز آبی و آلی داخل قیف دکانتور منتقل می شوند تا این دو فاز از هم جدا شوند. پس از اینکه فاز آبی و آلی از هم جدا شدند مقدار غلظت نیکل در فاز آبی و همچنین pH تعادلی فاز آبی اندازه گیری می شود. با توجه به برقراری قانون بقای جرم می توان مقدار غلظت نیکل در فاز آلی را نیز محاسبه کرد. برای اندازه گیری pH از یک دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت زاگ شیمی و برای

اندازه گيري غلظت نیکل از روش تیتراسیون استفاده می شود. تمامی آزمایشات در سه دمای ۲۸، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. برای کنترل درجه حرارت از یک حمام بن ماری با دقت دمایی $\pm 0/5$ درجه سانتیگراد استفاده شده است.

نتایج و بحث

۱ - تاثیر pH بر میزان استخراج نیکل:

برای بررسی تاثیر pH بر میزان استخراج نیکل، محلول هایی با غلظت های مختلف اسید سولفوریک و سود تحت آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی ها در شکل های ۱-الف و ۱-ب برای دمای محیط نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱-الف) مشاهده می شود منحنی درصد استخراج نیکل بر حسب pH به صورت منحنی S شکل می باشد. به عبارت دیگر با افزایش pH میزان استخراج نیکل توسط حلال آلی افزایش می یابد. نتیجه بدست آمده با توجه به واکنش استخراج حلالی نیکل به صورت:



مطابقت دارد. به عبارت دیگر با کاهش مقدار اسیدیته محیط یا افزایش pH واکنش به سمت راست پیش می رود. همانطور که در شکل (۱-الف) مشاهده می شود با افزایش درصد TBP در فاز آلی مقدار $pH_{0.5}$ استخراج افزایش یافته است. در جدول ۱ مقادیر $pH_{0.5}$ استخراج نیکل به ازای درصدهای مختلف TBP نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود مقدار $pH_{0.5}$ استخراج برای TBP معادل صفر درصد حدود $0/85$ می باشد. مقدار $pH_{0.5}$ با افزایش مقدار TBP ۱۰ تا ۱۶ درصد تا $1/6$ افزایش می یابد.

همان طور که از شکل ۱-ب مشاهده می شود شیب تغییرات ضریب توزیع نیکل D_{Ni} با تغییر مقدار pH به ازای مقادیر مختلف TBP در محدوده $pH < 1$ و $pH > 1$ مقداری ثابت است. این مسئله نان دهنده مکانیزم های متفاوت استخراج در محدوده $pH < 1$ و $pH > 1$ می باشد.

۲- تاثیر دما بر میزان استخراج نیکل:

برای بررسی تاثیر دما بر میزان استخراج نیکل، بررسی‌ها در سه دمای ۲۸، ۴۰ و ۴۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. نتایج این بررسی‌ها در شکل‌های ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود منحنی‌های تغییرات درصد استخراج نیکل برحسب pH در سه دمای بررسی شده تقریباً بر هم منطبق می‌باشند. بنابراین این نتیجه می‌شود که در محدوده دمایی فوق تغییرات دما تاثیری بر روی چگونگی فرآیند استخراج حلالی نیکل ندارد. در شکل (۲-ب) تغییرات ضریب توزیع نیکل D_{Ni} برحسب عکس دما در pH مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود شیب تغییرات ضریب توزیع نیکل D_{Ni} برحسب عکس دما تقریباً مساوی صفر است. این نتیجه با نتایج بدست آمده از شکل (۲-الف) مطابقت دارد. شیب این منحنی نشان دهنده مقدار تغییرات $\frac{-\Delta H}{R \ln 10}$ می‌باشد. از آنجایی شیب این خطوط تقریباً برابر صفر می‌باشد می‌توان گفت، گرمای واکنش استخراج حلالی نیکل با استفاده از مواد الی ذکر شده، تقریباً برابر با صفر می‌باشد.

۳- تاثیر غلظت TBP بر میزان استخراج:

برای تعیین تاثیر TBP در شرایط دمایی و غلظت اسید یکسان بررسی‌ها در غلظت‌های مختلف حلال آلی صورت گرفت. همان‌طور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود، با افزایش TBP منحنی تغییرات درصد استخراج به سمت راست منتقل می‌شود. به عبارت دیگر در یک pH مشخص مقدار نیکل استخراج شده با افزایش TBP کاهش می‌یابد. این کاهش استخراج در یک شرایط معین (pH ثابت) نشان دهنده کاهش غلظت ماده آلی استخراج کننده می‌باشد که علت کاسته شدن غلظت ماده آلی D2EHPA مربوط به ساختار شیمیایی D2EHPA و TBP می‌باشد در ساختار شیمیایی D2EHPA، هیدروژنی که باید به فاز آبی برود و نیکل جذب آلی شود با اکسیژن TBP پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند (شکل ۳). در واقع با افزایش غلظت TBP و برقراری پیوندهای هیدروژنی بیشتر با D2EHPA، مقدار D2EHPA باقیمانده برای واکنش با کاتیون فلزی نیکل کاهش می‌یابد که این کاهش در ماده

آلي استخراج كننده کاهش درصد استخراج را بدنبال دارد. در شكل 4 تاثير غلظت مولار TBP برروي تغييرات ضريب توزيع نيكل D_{Ni} نشان داده شده است. همانطور كه در اين شكل مشاهده مي شود شيب منحنی تغییرات ضريب توزيع نيكل D_{Ni} برحسب [TBP] مقداری منفی می باشد. به عبارت ديگر افزايش TBP باعث کاهش استخراج نيكل شده است. در فرآيند استخراج نيكل توسط D2EHPA از اين مورد مي توان به براي بهينه كردن در فرآيند استخراج حلالی نيكل استفاده كرد. همان طور كه قبل از اشاره شد حلال آلي D2EHPA يك حلال غير انتخابی می باشد. بنابر اين تغييرات درصد استخراج برخی از فلزات ردیف اول عناصر واسطه بسيار نزديك به هم است. بنابر اين بر اساس نتايج بدیت آمده از اين تحقيق می توان به اين نتیجه رسید كه با استفاده از تغييرات درصد TBP می توان شرایط را برای يك فلز زمانی كه فلز ديگر در شرایط بازیافت قرار دارد، فراهم نمود.

نتیجه گیری

بر اساس آزمایشات انجام شده نتیجه می شود كه:

- 1- pH تعادلی یکی از مهمترین عوامل موثر در استخراج حلالی نيكل می باشد و افزايش آن باعث افزايش استخراج نيكل می شود.
- 2- میزان pH استخراج در مجرات حلال آلي حاوی صفر درصد TBP برابر با 0/8 می باشد و برای محلول های با غلظت TBP بیشتر pH استخراج افزايش می يابد. اين مقدار برای حلال آلي حاوی 10 درصد TBP به 1/6 می رسد.
- 3- شيب تغییرات ضريب توزيع نيكل برحسب pH برای تمام حلال ها تقريباً ثابت می باشد.
- 4- واكنش استخراج نيكل توسط حلال آلي D2EHPA-TBP يك واكنش با آنتالپی متوسط تقريباً صفر می باشد.
- 5- میزان استخراج نيكل با افزايش درصد TBP کاهش پیدا می كند.

مراجع

1- K. Marcus, Kertes, Ion Exchange and solvent Extraction of metal complexes, 1969, Wiley Interscience, London

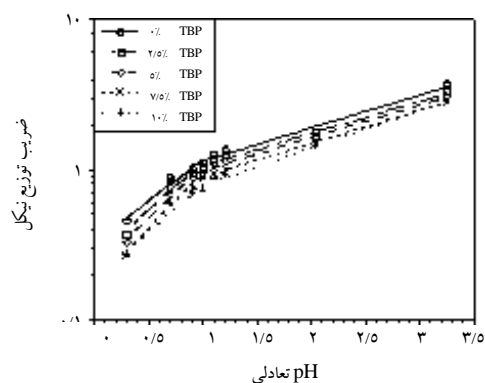
2- A. K. Biswas, W. G. Davenport, Extractive metallurgy of copper, 1980, Pergamen press, (2 nd), London.

۳- مسعود عباسپور، خطیب الاسلام صدرنژاد، اسکندر کشاورز علمداری: " پارامترهای موثر در استخراج نیکل توسط D2EHPA " دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹، ص ۸۱

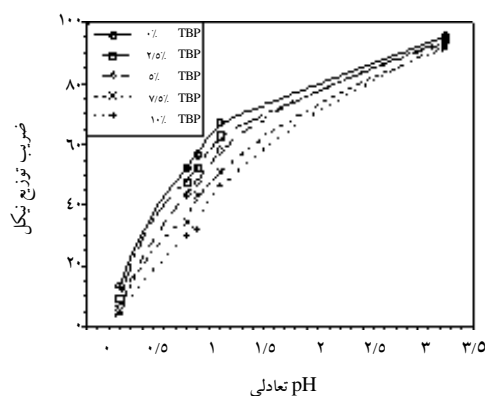
۴- اسکندر کشاورز علمداری، سید خطیب الاسلام صدرنژاد: " ترمودینامیک استخراج مولیدن توسط حلال آلی TBP TBP " دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹، ص ۹۳

جدول ۱- مقادیر pH استخراج نیکل در درصدهای مختلف TBP برای دمای محیط

TBP درصد	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
PH _{۰/۵}	۰/۸	۰/۹۵	۱/۱۵	۱/۴	۱/۶



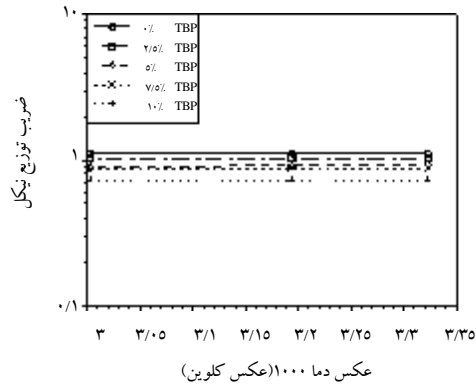
(ب)



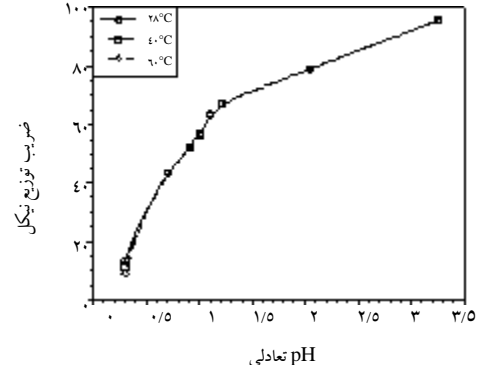
(الف)

شکل ۱- تاثیر pH تعادلی فاز آبی در دمای محیط بر نیکل:

الف) درصد استخراج نیکل توسط فاز آلی (ب) ضریب توزیع نیکل میان فاز آبی و آلی

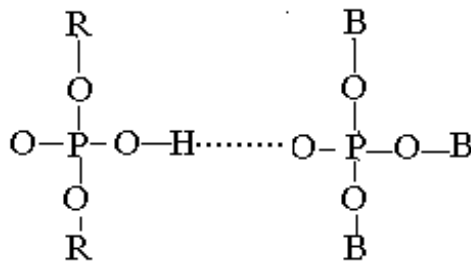


(ب)

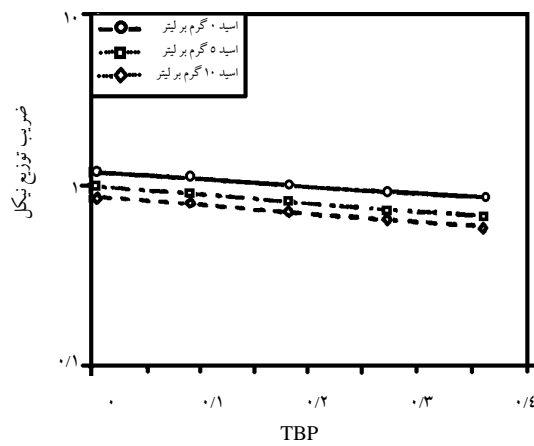


(الف)

شکل ۲- تاثیر درجه حرارت بر استخراج نیکل توسط حلال آلي



شکل ۳- شمای کلی پیوند ایجاد شده



شکل ۴- تاثیر غلظت TBP بر استخراج نیکل