

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

دکتر خطیب الاسلام صدرنژاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر اسکندر کشاورز علمداری، مهندس مهدی سلیمی، مهندس زهرا مصحفی شبستری، مهندس مریم اکبری
دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

Solvent Extraction of Zinc from Sulfuric Acid Media with Organo-Phosphoric Solvents

E. Keshavarz Alamdari, S. K. Sadrnezhaad, M. Salimi, Z. Moshefi Shabestari, M. Akbari

چکیده

تأثیر 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 انتالی استاندارد ظاهری واکنش می باشند. 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 آبی بر روی میزان استخراج اثر مثبت دارد.
واژه‌های کلیدی: استخراج حلالی، روی، اسید سولفوریک، درجه حرارت، D2EHPA.

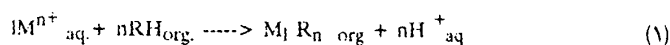
Abstract:

Extraction of Zinc with D2EHPA dissolved in Kerosene from aqueous sulfuric acid media at different conditions were investigated under different temperatures, acidities and D2EHPA concentrations. Results show an endothermic extraction reaction with a distribution factor that increases with the increasing temperature and increasing of the acidity and D2EHPA concentration.

Keywords: Solvent extraction, Zinc, Sulfuric acid, Temperature, D2EHPA, Kerosene

مقدمه

نیاز به بازیابی قراضه‌های فلزات غیرآهنی همچنین نیاز به تولید فلزات بسیار خالص برای مصارف خاص باعث شده است که روشهای پرعیارسازی 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 پرعیار سازی 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 طوری که فلز یا فلزات مورد نظر طی تماس دو فاز از داخل فاز آبی حامل فلز به داخل یک فاز آلی استخراج کننده منتقل می شود. 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 می شود. فرآیند استخراج حلالی عموماً به صورت تعادلی انجام می شود. واکنش فوق برای استخراج کننده های کاتیونی به صورت زیر می باشد:



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 می گیرند. در این شرایط فلزات مس، کبالت، نیکل و کادمیم موجود در محلول توسط پودر روی احیاء شده و جدا می گردند. فیلتر کیک بدست آمده از این فرآیند با ارزش بوده و از آن می توان 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 اگزالیک توسط حلال آلی DYEHPA [1]، استخراج از محلول سولفات مخلوط توسط حلال های آلی DYEHPA و [Y]TBP استخراج توسط [2] LiX ۵۴ و استخراج از محلول کلریدی توسط DYEHPA [4] بررسی شده است. نتایج ارائه شده در این مقالات بیانگر قابلیت استخراج مناسب این فلز توسط حلالهای ذکر شده می باشد. در پژوهش صورت گرفته، استخراج حلالی روی از محلول سولفات آن در محیط آبی حاوی اسید سولفوریک توسط DYEHPA 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 می دهد و $MR_n(RH)_{l-n,org}$ کمپلکس پلیمری حاصل از استخراج است. با در نظر گرفتن ثابت تعادل و واکنش ۲ داریم:

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

مقدار ضریب توزیع فلز M توسط رابطه زیر بدست می آید:

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

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 $pH = -\log[H^+]$

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

و با جایگذاری مقدار ثابت تعادل واکنش:

$$\Delta G_{app}^0 = -RT \ln \frac{K_p}{Q} \quad (8)$$

در جایی که مقدار انرژی آزاد استاندارد ظاهری به صورت

$$\Delta G_{app}^0 = \Delta H_{app}^0 - T \Delta S_{app}^0 \quad (9)$$

است. بنابراین نتیجه می‌شود:

$$\log D_M = \frac{-\Delta H_{app}^0}{RT \ln 10} + \frac{\Delta S_{app}^0}{R \ln 10} + npH + \log[RH] \quad (10)$$

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

روش تحقیق

مواد

DYEHPA 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 می‌باشد، 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 محلولهای اسید سولفوریک با غلظت‌های مختلف و همین طور محلول آمونیاک ۱ و ۰/۵ مولار استفاده شده است.

DYEHPA و سولفات روی استفاده شده در این آزمایشات دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از محصولات شرکت Fluka (سوئیس) هستند. کروزیین استفاده شده از محصولات پالایشگاه تهران می‌باشد. سایر مواد و ترکیبات استفاده شده نیز همگی دارای خلوص آزمایشگاهی می‌باشند.

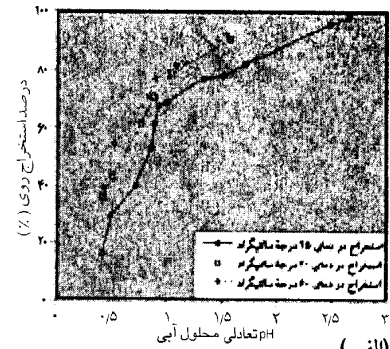
روشهای آزمایش

آزمایش‌ها در سه دمای $25 \pm 10^\circ\text{C}$ و $40 \pm 10^\circ\text{C}$ و $60 \pm 10^\circ\text{C}$ انجام شده و جهت ایجاد دمای بالا از حمام بن ماری استفاده گردیده است. در هر دما آزمایشات برای هر چهار غلظت DYEHPA انجام شده است. محلول‌های آبی با pHهای مختلف که توسط اسید سولفوریک یا آمونیاک ایجاد گردیده با حجم برابر در تماس با فاز آلی قرار می‌گیرد. 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 همین طور میزان روی آن قبل و بعد از تماس اندازه‌گیری می‌گردد. مقدار روی در فاز آلی نیز با استفاده از موازنه جرم میان فاز آبی و آلی محاسبه می‌گردد.

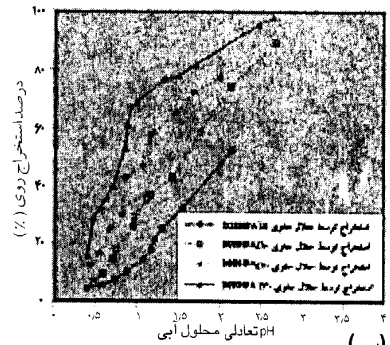
نتایج و سگالش:

تأثیر pH بر روی استخراج

شکل ۱ تأثیر pH را بر روی درصد استخراج روی نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد با افزایش pH میزان استخراج افزایش می‌یابد. مقدار ۰/۵ pH برای محلول آلی حاوی ۳۰٪ حلال آبی DYEHPA در دمای 25°C برابر ۰/۸۳ محاسبه شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار pH تعادلی مقدار روی استخراج شده بشدت افزایش می‌یابد. بطوری که در pH بیشتر از ۲ تقریباً تمام روی توسط DYEHPA استخراج می‌شود. شکل ۲ میزان تغییرات لگاریتم ضریب توزیع روی را بر حسب pH تعادلی محلول استخراج شده توسط حلال آلی حاوی ۳۰٪ حلال آلی DYEHPA در دماهای مختلف نشان می‌دهد. چنانچه در این شکل ملاحظه می‌گردد تغییرات فوق تقریباً به صورت خطی است. شیب این خط براساس رابطه (۱۰) می‌تواند بیانگر ضریب n باشد. در هر حال می‌توان مقدار ثابت فوق را برای تمام شرایط تقریباً برابر ۰/۹۰۶ در نظر گرفت.

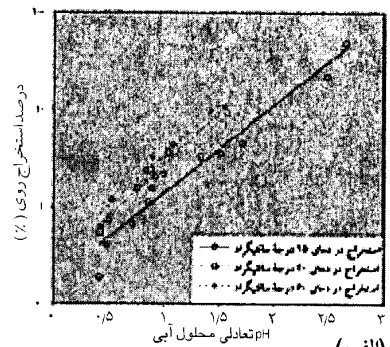


(الف)

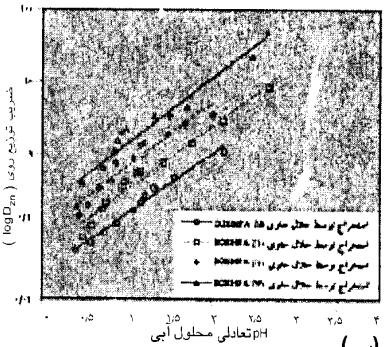


(ب)

شکل ۱ - تأثیر تغییرات pH بر روی مقدار درصد استخراج روی (الف) توسط حلال آلی حاوی ۳۰ درصد DYEHPA در دماهای مختلف. (ب) در دمای 25°C توسط حلال‌های مختلف.



(الف)



(ب)

شکل ۲ - تأثیر تغییرات pH بر روی $\log D_{Zn}$ (الف) توسط حلال آلی حاوی ۳۰ درصد DYEHPA در دماهای مختلف. (ب) در دمای 25°C توسط حلال‌های مختلف.

تأثیر مولاریته D2EHPA بر استخراج

شکل ۲ میزان لگاریتم ضریب توزیع برحسب لگاریتم مولاریته D2EHPA برای نمونه‌های مختلف با مقادیر مختلف اسید یا باز را در دمای ۲۵.۰°C نشان می‌دهد. ملاحظه می‌گردد که ارتباط میان مقادیر ذکر شده در این شکل تقریباً به صورت خطی است. علاوه بر این چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار pH تعادلی محلول آبی تعادل منحنی استخراج در مکان بالاتری قرار می‌گیرد.

شیب خطوط رسم شده در شکل ۲ می‌تواند بیانگر مقدار ادر معادله (۱۰) باشد. دلیل اختلاف زیاد بین مقادیر بدست آمده برای اعدم توانایی ما در ایجاد شرایط کاملاً یکسان دما و pH برای مقادیر مختلف D2EHPA است که باعث ایجاد خطا می‌گردد. تحت این شرایط در اثر افزایش میزان درصد D2EHPA میزان استخراج افزایش پیدا می‌کند و تمایل فاز آبی برای فلز بیشتر می‌شود. مقدار متوسط شیب بدون در نظر گرفتن غلظت اسید یا درجه حرارت برابر ۱/۱۶۹ محاسبه شده است.

تأثیر درجه حرارت

در شکل ۱ اثر درجه حرارت بر میزان استخراج روی توسط حلال حاوی ۳۰٪ حلال آلی D2EHPA نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، با افزایش درجه حرارت میزان استخراج افزایش می‌یابد. مقدار این افزایش در دمای بالا بسیار خفیف‌تر است. شکل ۴ میزان تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب ۱/T (که در آن T برحسب درجه کلوین است) را برای مقادیر اولیه اسید یا باز برای حلال آلی حاوی ۳۰٪ D2EHPA 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 ΔS°_{app} ، ΔH°_{app} ، n ، ΔS° باید در شرایط متفاوت پارامترهای استخراج فلز روی اندازه‌گیری شوند. برای تعیین رفتار و مشخصات دقیق استخراج فلز روی توسط حلال آلی D2EHPA از نرم‌افزارهای آماری موجود استفاده شد. نتیجه رگرسیون خطی پارامترهای تعریف شده به صورت زیر است:

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

نذا براین اساس مقادیر ضرایب ΔH°_{app} ، ΔS°_{app} ، n و به ترتیب برابر با ۵۹۳۲۰/۶ J/mol، ۱۷/۳۴ J/mol.K، ۱/۱۶۹ و ۰/۹۰۶ می‌باشد.

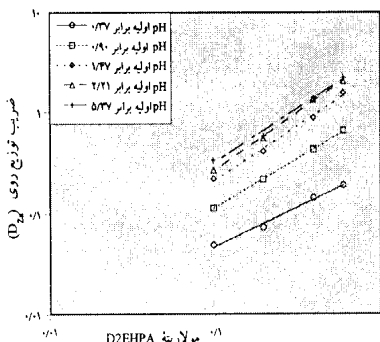
نتیجه‌گیری

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

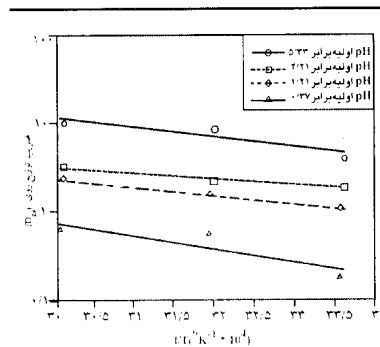
۱. افزایش pH باعث افزایش میزان استخراج فلز روی از محیط آبی اسید سولفوریک می‌گردد و ضریب توزیع این فلز در شرایط ذکر شده نیز بر اثر افزایش pH افزایش می‌یابد.
۲. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع برحسب pH تقریباً به صورت خطی است و شیب متوسط آن که بیانگر مقدار ثابت n در معادله (۱۰) است، برابر ۰/۹۰۶ می‌باشد.
۳. 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 ادر معادله (۱۰) می‌باشد، برابر ۱/۱۶۹ است.
۴. میزان استخراج با افزایش میزان درصد D2EHPA افزایش می‌یابد.
۵. تغییرات لگاریتم ضریب توزیع بر حسب ۱/T تقریباً به صورت خطی است و از روی شیب خطوط مقدار انتالپی استاندارد ظاهری واکنش تقریباً برابر ۵۹/۳۲ KJ/mol خواهد بود.
۶. واکنش استخراج روی توسط D2EHPA گرماگیر است و با افزایش دما میزان استخراج افزایش یافته و استخراج در pHهای کمتری انجام می‌گیرد.
۷. مقدار انتروپی استاندارد ظاهری واکنش فوق برابر ۱۷/۳۴ J/mol.K می‌باشد.

منابع

- 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 sulphate and ammonia on the liquid Extraction of zinc." Hydrometallurgy 53 (1999) P. 203.
- 4- Zhang P. and et al.: "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.



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



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