نهمین کنگره سالانه انجمن مهندسین متالورژی ایران
۲۴و۲۵ آبانماه ۸۴
دانشکده مهندسی - دانشگاه شیراز

استخراج منگنز از محلول‌های حاوی روی و کبالت توسط D2EHPA و مخلوط‌های D2EHPA - CYANEX®272 / CYANEX®302

منوچهر تیموری[۱]، داریوش درویشی[۲]، داود حق‌شناس فتمه سری[۳]، اسکندر کشاورز علمداری[٤]،
سید خطیب الاسلام صدرنژاد[٥]
[۱] دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مکانیک، گروه مهندسی مواد
[۲،۳و٤] دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی
دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

چکیده

در این مقاله تاثیر pH بر روی استخراج روی، منگنز و کبالت در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفته است. افزایش نسبت CYANEX 272 یا CYANEX 302 به D2EHPA ، منحنی‌های استخراج منگنز و روی را به ترتیب به سمت راست و چپ سوق می‌دهد در حالیکه با این افزایش، تغییری در مورد کبالت مشاهده نمی‌شود. فاکتور جدایش انتخابی (β) نشان می‌دهد که مناسبترین استخراج‌کننده‌ها برای جدایش منگنز از محلول حاوی کبالت و روی از محلول حاوی منگنز، به ترتیب D2EHPA تنها و مخلوط D2EHPA – CYANEX 302 با نسبت ۰/۳ : ۰/۳ می‌باشد. بر اساس نتایج بدست آمده، ضرایب استوکیومتری معادلات استخراج منگنز و روی محاسبه شدند.

کلمات کلیدی: منگنز؛ استخراج حلالی؛ D2EHPA؛ CYANEX 272؛ CYANEX 302

---

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد
۲ کارشناس ارشد
۳ دانشجوی دکتری
٤ استادیار
٥ استاد

مقدمه

استخراج حلالی روشی کارآمد در جدایش و تصفیه یونهای فلزی از محیطهای آبی می‌باشد. جدایش منگنز به عنوان یک یون مزاحم از کبالت و روی در سالیان اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. دادکه و اجاونکار بطور کمی استخراج منگنز و کبالت را از محلولهای سولفاتی با استفاده از CYANEX 302 رقیق شده در تولوئن، مورد مطالعه قرار داده‌اند [۱].آنها کبالت و منگنز را بترتیب در محدوده pH ۷/۵- ۷/۰ و ۹/۵- ۸/۵ در حضور $(NH_4)_2SO_4$ ۰/۱ مولار استخراج کردند. در سال ۲۰۰۰ میلادی، استخراج و جدایش یونهای منگنز و کبالت از محلولهای سولفاتی توسط نمکهای سدیمی D2EHPA ، PC 88A و CYANEX 272 رقیق شده در کروزین بررسی شد. در این کار، نمک NaD2EHPA ۰/۰۵ مولار در pH تعادلی ۴/۴۵ مناسبترین استخراج کننده برای جدایش دو فلز یافت شد [۲].

هو و همکارانش منگنز را از کبالت در محلولهای سولفاتی با D2EHPA رقیق شده در کروزین جدا نمودند. pH سیستمهای آبی و آلی بترتیب در نزدیکی ۴/۲ و ۲/۰ کنترل می‌شود [۳]. استخراج همزمان کبالت و نیکل از محلولهای سولفاتی حاوی منگنز بوسیله CYANEX 301 توسط میهایلف و همکارانش در ۱۹۹۴ صورت گرفت. آنها گزارش داده‌اند که کبالت و نیکل در pH کمتر از ۲/۰ استخراج می‌شود در حالیکه منگنز تحت این شرایط در فاز آبی باقی می‌ماند [۴]. در سال ۱۹۹۷، دوی و همکارانش در مطالعه خود بر روی استخراج حلالی روی و منگنز از نمکهای سدیمی CYANEX 272 ، نشان دادند که گونه‌های استخراج شده $MnA_2 3HA$ و $ZnA_2 3HA$ می‌باشند [۵].

هدف این مقاله مطالعه تاثیر افزایش نسبت CYANEX 272 یا CYANEX 302 به D2EHPA در مخلوط استخراج‌کننده بر روی جدایش منگنز از کبالت و روی می‌باشد. ضریب استوکیومتری استخراج‌کننده در معادله استخراج منگنز با پیروی از روش درویشی و همکارانش [۶] محاسبه گردید.

مواد و روش تحقیق

تمام استخراج‌کننده‌ها و سولفاتهای فلزی (منگنز، روی و کبالت) دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و غلظت محلول‌های آبی و استخراج کننده در محلول آلی ثابت و بترتیب برابر g/lit ۵ و M ۰/۶ می‌باشد. در حالتی که در فاز آلی از مخلوط دو استخراج کننده استفاده شد، غلظت D2EHPA برابر۰/۵ ، ۰/۴ و ۰/۳ مول و غلظت استخراج کننده دوم برابر ۰/۱ ، ۰/۲ و ۰/۳ در نظر گرفته می‌شود. کروزین به عنوان رقیق کننده استفاده شد.

تمام آزمایشات در دمای محیط صورت گرفت. مخلوط محلول‌های آبی و آلی با حجم یکسان (۲۰ میلی لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل تحت تلاطم قرار گرفتند. بعد از جدایش کامل و اندازه‌گیری pH تعادلی، غلظت یونهای فلزی در فاز آبی مستقیماً توسط تیتراسیون با EDTA و غلظت فلز در فاز آلی با تیتراسیون محلول آبی بدست آمده بعد از تهی شدن (stripping) فاز آلی با اسید سولفوریک ۲۰۰g/lit، سنجیده شدند.

یافته‌ها و بحث

تاثیر pH

برای بررسی اثر pH بر روی استخراج منگنز، روی و کبالت، آزمایشات در دمای محیط صورت گرفت. در تمام حالت‌ها با افزایش pH درصد استخراج نیز افزایش می‌یابد. در شکل ۱ ، منحنی‌های استخراج منگنز، روی و کبالت که از D2EHPA و مخلوط D2EHPA – CYANEX 302 با ترکیب ۰/۳-۰/۳ (مول- مول) به عنوان استخراج کننده استفاده گردیده، نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که افزایش نسبت CYANEX 302 به D2EHPA تأثیری بر منحنی استخراج کبالت نداشته، در حالیکه منحنی‌های استخراج روی و منگنز را به ترتیب به سمت چپ و راست سوق داده است. حالت‌های مشابه در مورد مخلوط استخراج‌کننده D2EHPA – CYANEX 272 نیز مشاهده گردید. مقادیر $pH_{0.5}$ (pH در ٪۵۰ استخراج فلز) و $\Delta pH_{0.5}$ (تفاوت $pH_{0.5}$ دو فلز) روی، منگنز و کبالت در جدول ۱ ارائه شده است.

جدایش روی از محلول حاوی منگنز

همانطور که از شکل ۱ پیداست، افزایش نسبت CYANEX 302 یا CYANEX 272 به D2EHPA سبب افزایش $\Delta pH_{0.5}$ روی و منگنز می‌گردد. با نسبت دادن جدایش بهتر دو فلز به $\Delta pH_{0.5}$ آنها و نتایج بدست آمده و ارائه شده در جدول ۱، مخلوط D2EHPA – CYANEX 302 با نسبت ۰/۳-۰/۳ بهترین استخراج کننده برای جدایش روی و منگنز شناخته می‌شود.

جدایش منگنز از محلول حاوی کبالت

بر خلاف حالت روی و منگنز، افزایش نسبت CYANEX 302 یا CYANEX 272 به D2EHPA سبب کاهش $\Delta pH_{0.5}$ کبالت و منگنز می‌گردد. اگرچه بهترین نتیجه برای جدایش منگنز و کبالت توسط مخلوط D2EHPA – CYANEX 272 در نسبت ۰/۱- ۰/۵ با مقدار ۱/۱۸ برای $\Delta pH_{0.5}$ حاصل شد.

اثر نسبت CYANEX 302 یا CYANEX 272 به D2EHPA بر استخراج انتخابی منگنز

فاکتور جدایش (β) کمیتی است که در استخراج فلزات تعریف می‌شود. برای حالت A و B ، فاکتور جدایش بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \qquad (۱)$$

هر عاملی که در جهت کوچک شدن فاکتور توزیع D_B عمل کند، سبب جدایش بهتر A از B می‌گردد. به عبارت دیگر، در فاکتور جدایش بالا، امکان استخراج انتخابی بهتری وجود دارد.

تغییر مقادیر $\beta_{Zn/Mn}$ و $\beta_{Mn/Co}$ نسبت به pH در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، استفاده از مخلوط D2EHPA و CYANEX 302 به جای D2EHPA تنها، استخراج انتخابی روی از محلول

حاوی منگنز را بهبود می‌بخشد. همچنین، برای جدایش منگنز از محلول حاوی کبالت، بکارگیری D2EHPA به تنهایی توصیه می‌شود.

مکانیزم استخراج منگنز و روی

مکانیزم استخراج منگنز به ضریب استوکیومتری واکنش استخراج (n) بستگی دارد:

$$M^{2-} + n\,RH \leftrightarrow MR_2(RH)_{n-2} + 2H^+ \qquad (۲)$$

ثابت تعادل واکنش بالا از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$K = D_M \times \frac{[H^+]^2_{equ}}{[RH]^n_{equ}} \qquad (۳)$$

که در آن D_M ضریب توزیع فلز M بوده و با رابطه $\frac{\overline{[MR_2(RH)_{n-2}]}}{[M^{2-}]}$ تعیین می‌شود. بنابراین رابطه زیر از ترکیب روابط بالا حاصل می‌شود:

$$\log D_M = \log K + 2pH + n \log [RH]_{eq} \qquad (۴)$$

با توجه به مقدار فلز استخراج شده، غلظت استخراج کننده در تعادل از معادله زیر پیروی می‌کند:

$$[RH]_{eq} = 0.6 - n \times \frac{\%E \times C_\circ}{M_W \times 100} = 0.6 - n[M]_{org} \qquad (۵)$$

که در آن :

n = ضریب استوکیومتری استخراج کننده

%E = درصد استخراج

$C_\circ$ = غلظت اولیه عنصر، g/lit

M_W = جرم مولی عنصر، g/mol .

با ترکیب روابط (۴) و (۵) :

$$\log D_M = n \log (0.6 - n[M]_{org}) + \log K + 2pH \qquad (۶)$$

ضریب استوکیومتری استخراج کننده، n ، به کمک روش سعی و خطا قابل محاسبه می‌باشد. با رسم ($\log D_{Mn} - n \log [RH]_{eq}$) نسبت به pH در مقادیر مختلف n ، خطوطی با شیب و عرض از مبدأهای متفاوت حاصل می‌شود (شکل ۳) ، زیرا ثابت تعادل تنها به دما وابسته بوده و ثابت می‌باشد؛ اما خطی که با معادله استخراج منگنز یا روی مطابقت داشته باشد، خطی است که شیب آن ۲ باشد (ضریب pH) و عددی که به جای n قرار گرفته است، ضریب استوکیومتری استخراج کننده می‌باشد. براساس نتایج بدست آمده از آنالیز شیب، معادلات استخراج منگنز و روی بصورت زیر بیان می‌گردند:

۱- در صورتیکه از D2EHPA و مخلوط D2EHPA با CYANEX 272 به عنوان استخراج کننده استفاده شود، واکنش استخراج به شرح زیر است:

$$Mn^{2+} + 4RH \leftrightarrow MnR_2(RH)_2 + 2H^+ \qquad (۷)$$

$$Zn^{2-} + 3RH \leftrightarrow ZnR_2(RH) + 2H^+ \quad (۸)$$

۲- در صورتیکه از مخلوط D2EHPA با CYANEX 302 به عنوان استخراج کننده استفاده شود، واکنش استخراج به شرح صورت می گیرد:

$$Mn^{2-} + 5RH \leftrightarrow MnR_2(RH)3 + 2H^- \quad (۹)$$

$$Zn^{2-} + 3RH \leftrightarrow ZnR_2(RH) + 2H^+ \quad (۱۰)$$

نتیجه‌گیری

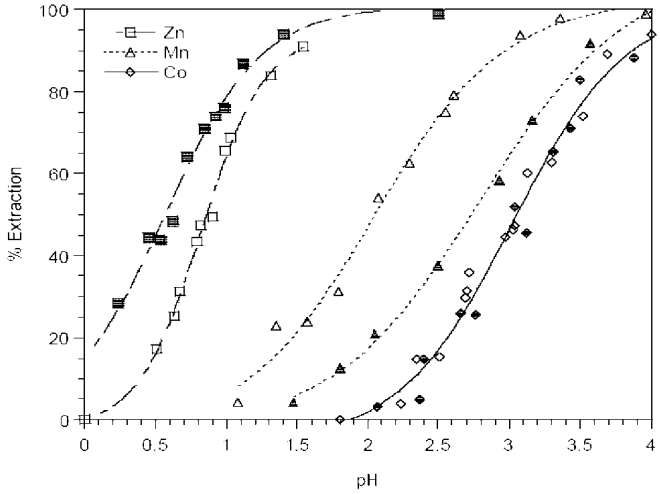
درصد استخراج هر سه فلز با افزایش pH محلول ، فزونی می‌یابد. در تمام حالت‌ها، روی و کبالت به ترتیب در کمترین و بیشترین مقدار تعادلی pH استخراج می‌شوند. مخلوط D2EHPA با CYANEX 302 در نسبت ۰/۳ : ۰/۳ ، مناسبترین استخراج کننده برای جدایش منگنز از روی تشخیص داده شد. همچنین، بدلیل حداکثر مقدار $\Delta pH_{0.5}$ در ترکیب D2EHPA ۰/۶ مولار، بهترین استخراج کننده برای جدایش منگنز از کبالت ترکیب D2EHPA به تنهایی می‌باشد. در صورتیکه از D2EHPA و مخلوط D2EHPA با CYANEX 272 به عنوان استخراج کننده استفاده شود، مقدار ۴ برای ضریب استوکیومتری استخراج کننده در معادله استخراج منگنز حاصل می‌شود که این مقدار با جایگزینی CYANEX 302 به جای CYANEX 272 ، به ۵ تغییر می‌یابد. همچنین، برای ضریب استوکیومتری استخراج کننده در معادله استخراج روی در تمامی حالتهای استخراج کننده، مقدار ۳ محاسبه می گردد.

مراجع

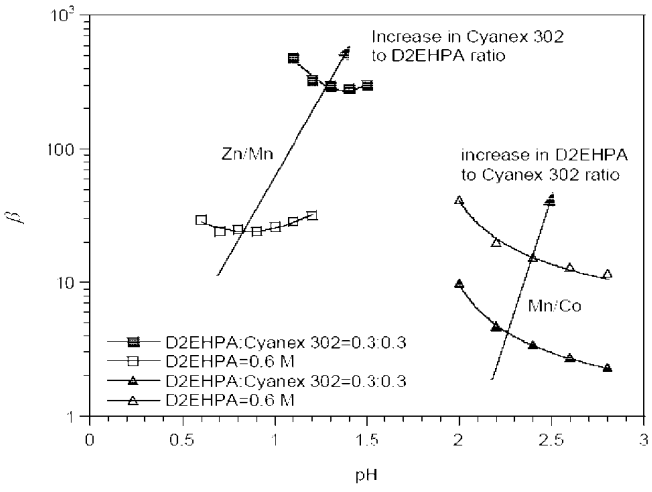
1) P.M. Dhadke, H.S. Ajgaonkar, "Liquid-Liquid extraction of Cobalt(II) and Manganese(II) with Bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid (Cyanex 302)", Indian J. Chem. Technol. 3 (6), 1996, 358-362.
2) N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravortty, "Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272", Hydrometallurgy, 54, 2000, 117-131.
3) Y.-C. Hoh, W.-S. Chaung, B.-D. Lee, C.-C. Chang, "The separation of manganese from cobalt by D2EHPA", Hydrometallurgy, 12, 1984, 375-386.
4) I. Mihaylov, E. Krause, y. Okita, J.J. Perraud, "The development of a novel hydrometallurgical process for nickel and cobalt recovery from Goro laterite ore", CIM Bull., 93 (1041), 2000, 124-130.
5) N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravortty, "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272", Hydrometallurgy, 45, 1997, 169-179.
6) D. Darvishi, D.F. Haghshenas, E. Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrnezhaad, M. Halali, "Synergistic effect of Cyanex 272 or Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA", Hydrometallurgy, 77, 2005, 227-238.

جدول ۱. مقادیر $pH_{0.5}$ برای نسبت‌های مختلف D2EHPA به CYANEX® در ۲۵°C

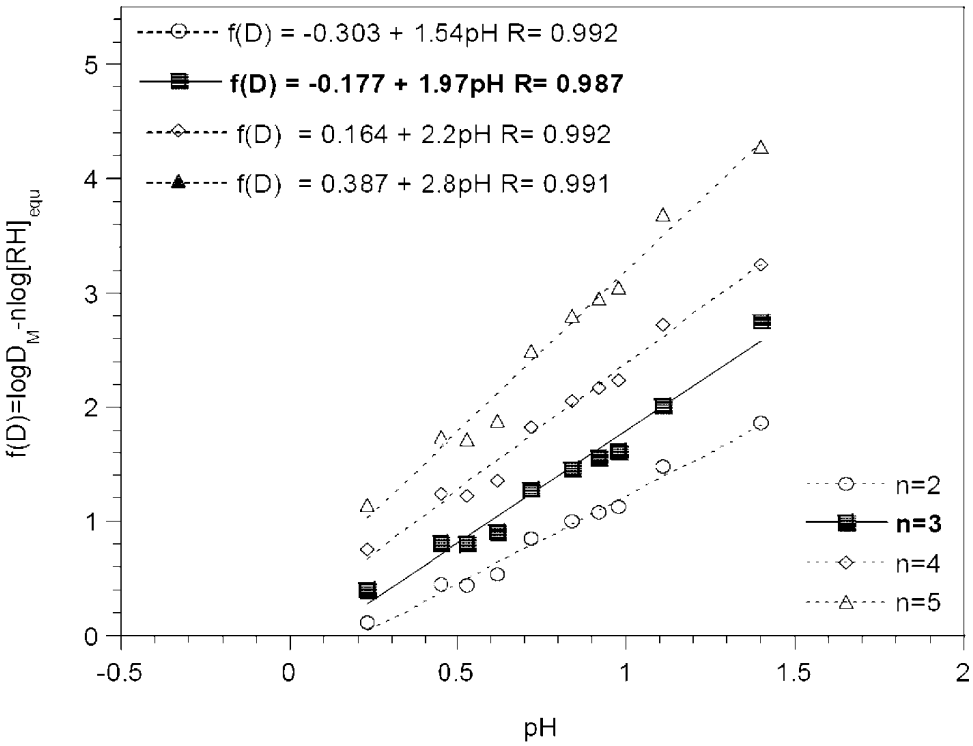
[D2EHPA]: [Cyanex®]		$pH_{0.5}$				
		Zn	Mn	Co	Mn-Zn	Co-Mn
272	0.6:0.0	1.30	2.05	3.04	0.75	0.99
	0.5:0.1	1.24	2.07	3.25	0.83	1.18
	0.4:0.2	1.20	2.28	3.39	1.08	1.11
	0.3:0.3	1.17	2.76	3.48	1.59	0.72
302	0.6:0.0	1.30	2.05	3.04	0.75	0.99
	0.5:0.1	0.70	2.18	3.11	1.48	0.93
	0.4:0.2	0.61	2.43	3.11	1.82	0.68
	0.3:0.3	0.57	2.74	3.13	2.17	0.37



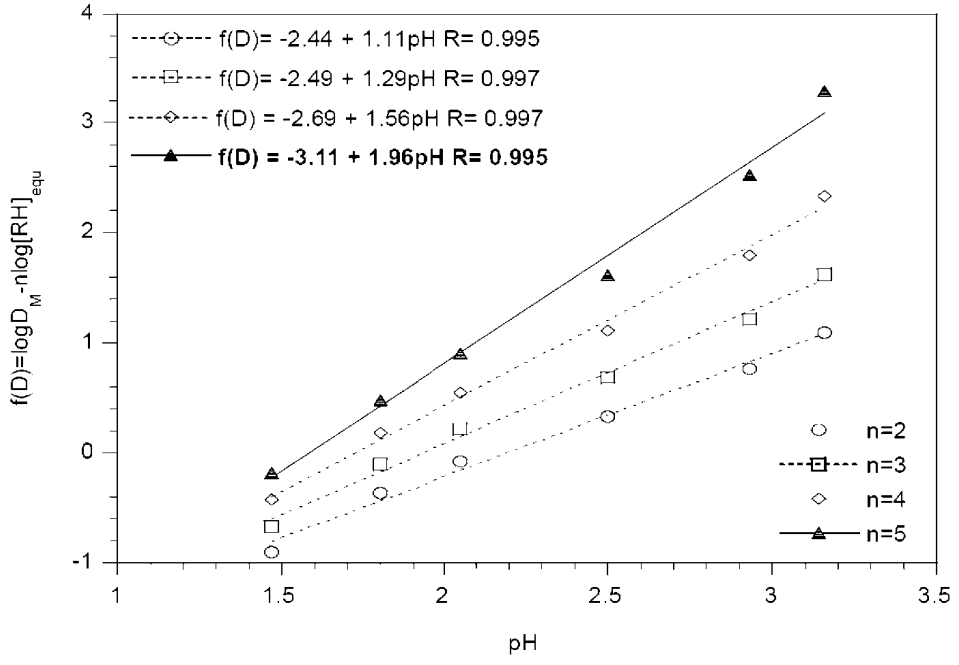
شکل ۱. تغییرات درصد استخراج روی، منگنز و کبالت با pH. علائم توخالی متناظر با استفاده از D2EHPA با غلظت ۰/۶ مولار و علائم توپر متناظر با استفاده از مخلوط D2EHPA و CYANEX 302 با نسبت ۰/۳ : ۰/۳ به عنوان استخراج کننده ، می‌باشد.



شکل ۲. اثر pH و نسبت D2EHPA به CYANEX 302 بر مقدار فاکتور جدایش. علائم مربعی و مثلثی شکل، به ترتیب متناظر با جدایش روی از منگنز و منگنز از کبالت می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۳. تغییرات $\log D_M - n \log [RH]_{equ}$ با pH، استخراج کننده، مخلوط D2EHPA و CYANEX 302 با نسبت ۰/۳ : ۰/۳ می‌باشد. (الف) روی و (ب) منگنز.

EXTRACTION OF MANGANESE FROM SOLUTIONS CONTAINING ZINC AND COBALT BY D2EHPA AND D2EHPA-CYANEX® 272 OR CYANEX® 302 MIXTURES

M. Teimouri[1], D. Darvishi[2], D. F. Haghshenas[3], E. Keshavarz Alamdari[4], S. K. Sadrnezhaad[5]

1- Khajeh Nasir aldin Tousi University of Technology, Department of Mechanics, material division
2, 3, 4 - AmirKabir University of technology, Department of Mining, Metallurgy and petroleum Engineering, E-mail: alamdari@ aut.ac.ir
5- Sharif University of Technology, Department of Material Science and Engineering

Abstract

This paper explains the effect of pH on extraction of zinc, manganese and cobalt at ambient temperature. Empirical results indicate that an increase in the ratio of Cyanex® 272 or Cyanex® 302 to D2EHPA shifts the extraction curve of zinc to the left, that of manganese to the right and that of cobalt unchanged. Experimentally obtained selective separation parameter (β) shows that the most suitable extractant for separation of zinc from a manganese containing solution is a mixture of D2EHPA and Cyanex® 302 with a molar ratio of 0.3/0.3; while that for separation of manganese from a cobalt containing solution is pure D2EHPA. Stoichiometric coefficients for manganese and zinc extraction reactions are also obtained.

Keywords: Manganese, Solvent Extraction, D2EHPA, CYANEX 272, CYANEX 302.

1. M.sc Student
2. M.sc
3. PhD. Student
4 Assistant Professor
5 Professor