

پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ايران

تهران ۱۴-۱۶ آبان ماه ۱۳۸۰

دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت دانشگاه صنعتی امیرکبیر

استخراج حلالی کادمیوم با استفاده از حلال های اورگانو فسفریک اسیدی

مهدی سلیمی^(۱)، اسکندر کشاورز علمداری^(۲)، سید خطیب الاسلام صدرنژاد^(۳)، زهرا مصحفی شبستری^(۴)، مریم اکبری^(۵)

۱- شرکت ارس زنجان

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

۳- دانشکده مهندسی علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

آزمایشات استخراج حلالی توسط D2EHPA بر روی محلولهای سولفات کادمیوم انجام گردید میزان کادمیوم محلولهای مورد استفاده حدود ۵ گرم بر لیتر بود و از اسید سولفوریک جهت تنظیم pH استفاده گردید. بوسیله محلولها ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی D2EHPA در کروژین (نفت سفید) اثر غلظت استخراج کننده روی استخراج کادمیوم بررسی شد و مشاهده گردید که از این درصد استخراج کننده باعث افزایش استخراج کادمیوم می گردد اثر دما توسط آزمایش در سه دمای محیط، ۴۰ و ۶۰ درجه بررسی شد و ملاحظه شد که افزایش دما اثر مثبت روی استخراج کادمیوم دارد.

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

مقدمه

افزایش مصرف فلزات، کاهش ذخیره کانه های فلزی عیار بالا، نیاز به بازیابی قراضه های فلزات غیر آهنی و نیاز به فلزات بسیار خالص در کاربردهای حساس انسان را بر آن داشت که

۱- فارغ التحصیل مهندسی متالورژی استخراجی

۲- استادیار

۳- استاد

۵- کارشناس

۴- مربی

بدنبال روشهای جدید پر عیارسازی و خالص سازی فلزات باشد. یکی از مهمترین روشهایی که برای خالص سازی و پر عیار سازی فلزات بکار گرفته شده است استخراج حلالی است. در این روش فلزات طی تماس فاز آبی حامل فلز یا فلزات با یک فاز آلی، از فاز آبی به فاز آلی و یا بلعکس منتقل می گردد. سپس مجدداً فلز یا فلزات استخراج شده طی یک تماس دیگر جذب فاز آبی می گردد. طی این فرآیند فلز خالص شده یا غلظت آن بالا می رود با پیشرفت و بهینه سازی فاز های آلی جدید استخراج کننده کاربرد صنعتی این فرآیند افزایش یافته و استخراج حلالی به عنوان یکی از ابزارهای مهم هیدرومتالورژیکی جهت هر عیار سازی و خالص سازی فلزات مطرح شده است [۱-۲].

نوع استخراج کننده استفاده شده به خصوصیات فرآیند بستگی دارد. در مورد استخراج کادمیوم از محلول آبی بیشتر از حلال آلی D2EHPA استفاده شده است. استخراج حلالی یک فرآیند تعادلی است. واکنشی که معمولاً برای استخراج کننده تک ظرفیتی با فلز n ظرفیتی در نظر گرفته شده است به صورت زیر است



در این واکنش که RH استخراج کننده، M^{n+} یون فلز استخراج شونده R_nM کمپلکس فلز حاصل از استخراج و پروتون آزاد شده توسط استخراج کننده است. رابطه ای که بطور تئوریک برای استخراج برای فلز دو ظرفیتی پیشنهاد شده است به صورت زیر است.

$$\log D = \frac{-\Delta H_{app}}{2.3RT} + \frac{\Delta S_{app}}{2.3R} + 2pH + 2\log[RH]_n \quad (2)$$

که در آن D ضریب توزیع، ΔH_{app} تغییرات انتالپی، T درجه حرارت بر حسب درجه کلوین، R ثابت عمومی گازها، ΔS_{app} تغییرات انتروپی، [RH] غلظت استخراج کننده و pH اسیدیته محلول آبی است. عواملی مانند دما، نسبت فازها، غلظت استخراج کننده، نوع رقیق کننده، pH، نوع فلز استخراج شونده بر میزان استخراج موثرند.

فلز کادمیوم یکی از فلزات مهم و استراتژیک است که استفاده های صنعتی فراوانی دارد که از آن جمله می توان به پوشش های ضد خوردگی، دیواره راکتورهای هسته ای، آلیاژ سازی، مدارهای الکترونیکی، رنگ سازی اشاره کرد این عنصر معمولاً به همراه

ناخالصي هايي مانند روي، سرب، مس، آنتيموان، آرسنيک، کبالت و نيکل يافت مي شود. زيملنسکي و همکارانش [۳] با روش بازيابي رسوبدهي فلزات کادميوم سرب مس نيکل و کبالت توسط رقيق شده در کروزين بررسي کرده اند. آنها در بررسي هاي خود از اگزالات آمونيم و اسيد اگزالیک و اگزالات سدیم جهت بازيابي استفاده کرده اند. جرج اوسو [۴] مطالعات استخراج حلالی در مقیاس آزمایشگاهی بر روی محلول سولفات فلزات روي، نيکل، کادميوم و کبالت انجام داده است. او به عنوان استخراج کننده از D2EHPA رقيق شده در کروزين به همراه تری بوتیل فسفات بعنوان بهينه ساز استفاده کرده است. فرانک و همکارانش فرآیند بازيابي فلزات با ارزش از باطری هاي نيکل دار بر روی استخراج حلالی فلزات روي، کادميوم، کبالت، نيکل، آهن، آلومينيم و منگنز توسط D2EHPA بررسي کردند [۵]. هدف از مطالعات انجام شده بررسي اثر غلظت ماده بر روی کادميوم و رسم منحنی استخراج اين فلز است.

روش تحقيق

مواد

در آزمایشات استخراج حلالی برای فلز کادميوم برای ساخت محلولها از خالص استفاده گردید. غلظت کلیه محلولهای استفاده شده برای آزمایش حدود ۵ گرم بر لیتر کادميوم بود. جهت تعیین میزان دقیق کادميوم، قبل و بعد از استخراج توسط تیتراسیون اندازه گیری شد. جهت تنظیم و ایجاد pH لازم از اسيد سولفوریک استفاده شد.

روشها

آزمایشات بدین گونه انجام گردید که به میزان ۲۵ میلی لیتر از محلول آلی مورد آزمایشی با ۲۵ میلی لیتر فاز آبی در داخل یک ارلن ریخته شد و در آن محکم بسته شد. برای بهم زدن مخلوط فازها از شیکر استفاده شد. مدت تماس برای تمام نمونه ها یک ساعت در نظر گرفته شد و سرعت هم زدن طوری تنظیم شد که از تلاطم بیش از حد محلول جلوگیری گردد. پس از پایان زمان

تماس شیکر متوقف شده و فازها توسط قیف جدا کننده از هم جدا شد. فاز آبی مجدداً برای تعیین میزان کادمیوم باقیمانده آنالیز گردید و میزان فلز منتقل شده به فاز آلی از راه موازنه جرم محاسبه شد.

آزمایشات کلا" در سه دمای محیط (۲۳ - ۲۵ درجه سانتیگراد) 1 ± 40 و 1 ± 60 درجه سانتیگراد برای pH های مختلف انجام گردید. برای ایجاد دماهای بالا از حمام آب گرم (بن ماری) استفاده گردید. در هر دما عمل استخراج بوسیله چهار غلظت ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد D2EHPA رقیق شده در کروزین انجام گردید. اندازه گیری pH فاز آبی قبل و بعد از انجام تماس توسط pH متر صورت گرفت.

نتایج و بحث

اثر غلظت اسید

شکل (۱) میزان ضریب توزیع کادمیوم در مقیاس لگاریتمی بر حسب pH را برای درصدهای مختلف استخراج کننده در دمای 25°C برای فلز کادمیوم نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، منحنی های استخراج تقریباً به طور خطی هستند. این نشان می دهد که میان لگاریتم ضریب توزیع و pH رابطه خطی وجود دارد. در جدول ۱ شیب منحنی های لگاریتم ضریب توزیع بر حسب pH برای فلز کادمیوم آورده شده است. ملاحظه می گردد که شیب تمامی خطوط مثبت است. به عبارت دیگر در اثر افزایش pH میزان استخراج افزایش می یابد. همانطور که در این جدول مشاهده می شود، با افزایش درصد استخراج کننده شیب خطوط افزایش می یابد (بجز ترکیب حاوی حلال آلی شامل ۳۰٪ D2EHPA). علاوه بر این افزایش دما تاثیر چندانی بر روی شیب خطوط استخراج ندارد (بجز ترکیب ۲۰٪ و ۳۰٪). میزان میانگین خطوط در سه درجه حرارت بررسی شده تقریباً ثابت است.

در شکل ۲ منحنی های درصد استخراج فلز کادمیوم بر حسب pH برای غلظت های مختلف استخراج کننده در دمای 25°C را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش pH برای هر غلظت از حلال آلی میزان استخراج افزایش یافته است.

اثر غلظت D2EHPA

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش درصد استخراج کننده میزان درصد استخراج فلز کادمیوم به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. باید در نظر داشت که افزایش غلظت استخراج کننده محدودیت دارد زیرا باعث افزایش دانسیته و ویسکوزیته فاز آلی می گردد. این تغییرات باعث کند شدن واکنش استخراج و فرآیند جدایش می گردد. پس برای افزایش سرعت واکنش و بهبود جدایش و میزان استخراج قابل قبول باید میزان بهینه غلظت استخراج کننده تعیین گردد.

شکل ۳ نمودار لگاریتمی ضریب توزیع کادمیوم بر حسب لگاریتم غلظت استخراج کننده برای مقادیر مختلف اسید اولیه در ۲۵ درجه سانتیگراد را نشان می دهد. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود تغییرات فوق به صورت خطی بوده و شیب تمامی این خطوط مثبت است. این نکته نشان دهنده تاثیر مثبت افزایش غلظت استخراج کننده بر روی میزان استخراج است. همچنین ملاحظه می شود که با افزایش غلظت اسید منحنی های استخراج به پایین منتقل می شوند که نشان دهنده نقش منفی افزایش غلظت اسید بر روی میزان استخراج است.

دلیل افزایش میزان استخراج با افزایش غلظت استخراج کننده را می توان در افزایش غلظت استخراج کننده واکنش نداده و راحت تر شدن انجام واکنش با افزایش غلظت استخراج کننده دانست. در واقع با افزایش غلظت استخراج کننده غلظت مواد اولیه واکنش تعادلی استخراج افزایش یافته و منجر به افزایش محصولات و میزان استخراج خواهد شد.

جدول ۲ مقادیر شیب منحنی های لگاریتم ضریب توزیع کادمیوم بر حسب لگاریتم غلظت استخراج کننده برای نمونه های مختلف فلز کادمیوم را نشان می دهد. ملاحظه می گردد که با کاهش غلظت اسید میزان شیب خطوط افزایش می یابد که می توان گفت که در اثر افزایش تمایل به استخراج در اثر افزایش pH است همچنین ملاحظه می گردد که در یک سطر با افزایش دما تغییر چندانی در میزان شیب خطوط ایجاد نمی شود.

اثر دما

شکل ۴ منحنی های استخراج کادمیوم را برای حلال آلی حاوی ۲۰٪ D2EHPA در دماهای مختلف نشان می دهد. ملاحظه می شود که دما روی استخراج کادمیوم تاثیر مثبت دارد ولی تاثیر آن بسیار جزئی و کم است. می توان دلیل افزایش استخراج در اثر افزایش دما را به دو عام: گرماگیر بودن واکنش و ضعیف شدن باندهای پیوندهای تیدروژنی و راحت تر شدن جدایش مولکولهای استخراج کننده از هم و در نتیجه راحت تر شدن واکنش، نسبت داد. علاوه بر آن دما می تواند روی افزایش سرعت جدایش فازها و کاهش زمان رسیدن به تعادل نیز موثر باشد اما باید دقت کرد که دما را تا حد مطلوبی می توان افزایش داد، زیرا اولاً افزایش دما مستلزم مصرف انرژی بوده و ثانیاً باعث افزایش تبخیر حلال و استخراج کننده می گردد.

شکل ۵ منحنی های لگاریتم ضریب توزیع کادمیوم بر حسب عکس درجه حرارت بر حسب کلورین برای مقادیر مختلف اسید اولیه حلال آلی حاوی ۵٪ D2EHPA نشان می دهد. ملاحظه می گردد که خطوط تغییرات لگاریتم ضریب توزیع کادمیوم بر حسب عکس درجه حرارت تقریباً خطی با شیب منفی می باشند. این امر نشان دهنده گرما گیر بودن واکنش استخراج کادمیوم است.

جدول ۳ میزان انتقالی (بر حسب ژول) بدست آمده از شیب منحنی های لگاریتم ضریب توزیع بر حسب عکس درجه حرارت کلورین را نشان می دهد. ملاحظه می شود که با افزایش میزان غلظت اسید اولیه میزان گرماگیری واکنش افزایش می یابد و این توجیه خوبی برای بیان کاهش فلز جذب شده با افزایش غلظت اسید است.

نتیجه گیری

- ۱ - رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع و pH برای کادمیوم یک رابطه خطی است که با افزایش غلظت استخراج کننده شیب خطوط افزایش می یابد.
- ۲ - با افزایش غلظت استخراج کننده میزان استخراج افزایش می یابد.
- ۳ - رابطه بین لگاریتم ضریب توزیع و لگاریتم غلظت استخراج کننده برای استخراج کادمیوم یک

رابطه خطی است که با افزایش غلظت اسید میزان شیب آن کاهش می یابد.
۴ - افزایش دما باعث افزایش جزیی استخراج فلز کادمیوم می گردد پس واکنش استخراج کادمیوم گرماگیر است.

مراجع

- 1 - E Jackson Hydrometallurgical Extraction and reclamation Ellis Horwood limited, London 1986
- 2 - P. e. lo, M.H. I. Baird, C. Hanson, Handbook of Solvent Extraction, Willy, New York, 1983
- 3 S. Zielinski, "Precipitation – stripping processes for heavy metals." Hydrometallurgy 48 (1998) 253-263
- 4 - G. Owusu: "Selective Extraction of Zn and Cd from Zn – Cd – Co– Ni Sulphat Solution." Hydrometallurgy 47 (1998) p.205
- 5 - M. Zhang, P. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakvi, T. Suzuki, K. Inove, Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Nickel - Metal Hydrides Secondary batteries, Hydrometallurgy, (1998) 50, p.61.

جدول ۱ - مقادیر شیب خطوط نمودارهای لگاریتم ضریب توزیع بر حسب اسیدیته برای فلز کادمیوم.

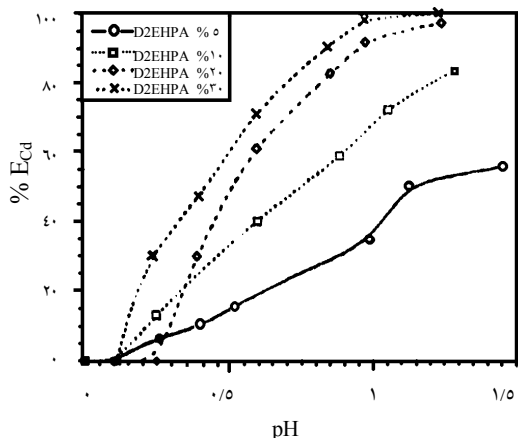
میانگین	۶۰ درجه سانتیگراد	۴۰ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد	D2EHPA درصد
۱/۰۳۵	۰/۹۵۳	۱/۰۶۷	۱/۰۸۵	۵٪
۱/۵۲	۱/۴۷۹	۱/۵۸	۱/۵	۱۰٪
۲/۲۷	۲/۷۴	۱/۹۸۷	۲/۱۰۹	۲۰٪
۲/۲۸	۱/۵۳۸	۲/۶۱	۲/۷	۳۰٪
۱/۸	۱/۷	۱/۸	۱/۸	میانگین

جدول ۲ - شیب منحنی لگاریتم ضریب توزیع بر حسب لگاریتم غلظت استخراج کننده.

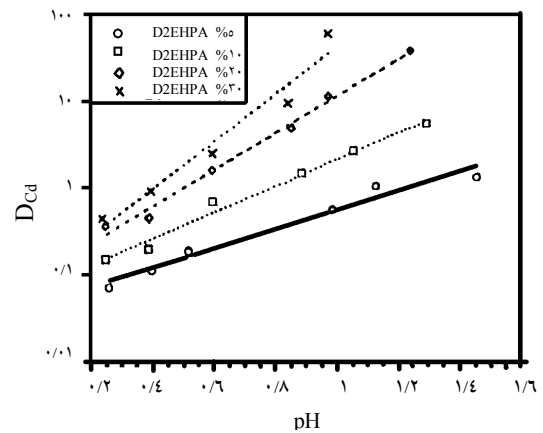
میانگین	۶۰ درجه سانتیگراد	۴۰ درجه سانتیگراد	۲۵ درجه سانتیگراد	غلظت اسید سولفوریک اولیه
۰/۹۸	۰/۹۴۵	۰/۹۴۶	۱/۰۶۲	۷۵ گرم بر لیتر
۱/۰۵	۰/۹۰۷	۱/۱۲۸	۱/۱۱۴	۵۰ گرم بر لیتر
۱/۳۴	۱/۲۷۹	۱/۲۷۸	۱/۴۳۷	۲۵ گرم بر لیتر
۱/۶۵	—	۱/۶۹۶	۱/۶۱	۱۰ گرم بر لیتر
۲/۲۷	—	۲/۳۴	۲/۲	۵ گرم بر لیتر
۱/۵	—	۱/۵	۱/۵	میانگین

جدول ۳ - میزان انتالپی واکنش استخراج برای نمونه‌های ۵٪ و ۱۰٪ D2EHPA

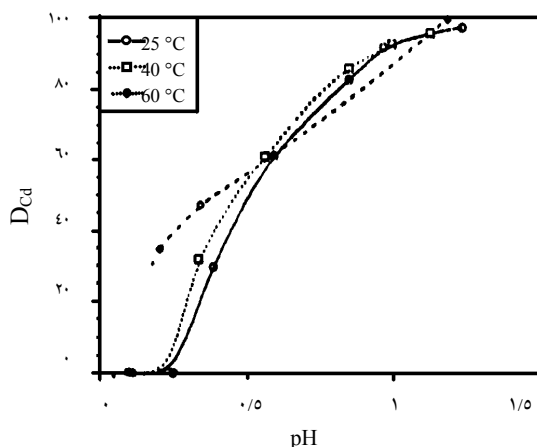
غلظت اولیه اسید سولفوریک	D2EHPA ۵٪	D2EHPA ۱۰٪
صفر گرم بر لیتر اسید	۵۱۵۵/۴	۵۹۳۴/۵
۲۵ گرم بر لیتر اسید	۶۹۸۹/۴	—
۵۰ گرم بر لیتر اسید	۱۰۰۹۴/۵	۷۰۷۸/۶
۷۵ گرم بر لیتر اسید	۱۳۰۱۲	۸۰۰۷/۸
میانگین	۸۸۱۳	۷۰۰۷



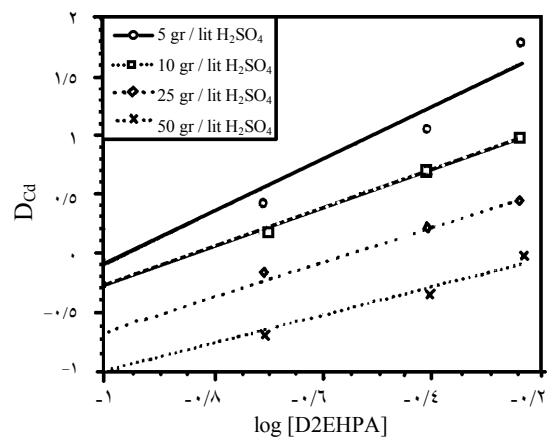
شکل ۲: درصد استخراج کادمیوم بر حسب pH برای درصدهای مختلف استخراج کننده در دمای ۲۵°C



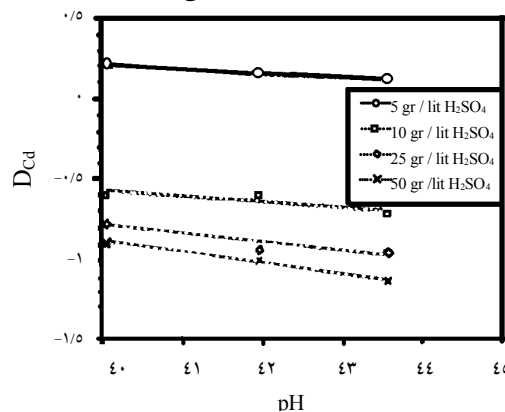
شکل ۱- ضریب توزیع کادمیوم بر حسب pH برای درصدهای مختلف استخراج کننده در دمای ۲۵ °C



شکل ۴: درصد استخراج کادمیوم بر حسب pH برای حلال آلی حاوی ۲۰٪ D2EHPA در دماهای مختلف



شکل ۳- ضریب توزیع کادمیوم بر حسب [D2EHPA] در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



شکل ۵- ضریب توزیع کادمیوم بر حسب عکس درجه حرارت برای حلال آلی حاوی ۵٪ D2EHPA