

پارامترهای مؤثر در استخراج نیکل توسط D2EHPA با اصلاح کننده TBP

مهندس ابوالفضل اوحدی زاده، دکتر اسکندر کشاورز علمداری، مهندس زهرا مصحفی شبستری،

مهندس مریم اکبری^۱

دکتر سید خطیب الاسلام صدرنژاد^۲

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۲- دانشگاه صنعتی شریف

Effect of TBP Modifier on Extraction parameters of Nickel with D2EHPA

Eng. A. O'hadizadeh, Dr. E.Keshavarz Alamdari, Eng. Z.Moshefi Shabestari and Eng. M.Akbari, Amirkabir University of Technology

Prof. S.K. Sadrnezhaad, Sharif University of Technology

چکیده

هدف از ارائه این مقاله بررسی تأثیر 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 در صدهای 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 قبل 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 دمائی ۲۸ تا ۶۰ درجه استخراج نیکل تابعی از دما نیست. واژه های کلیدی: استخراج حلالی، نیکل، D2EHPA (تری بوتیل فسفات)، pH، ضریب توزیع، درصد استخراج

Abstract

Effect of TBP as a modifier for extraction of Nickel 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 adiabatic extraction reaction with a distribution factor that increases with the increasing pH and decreasing of the TBP concentration.

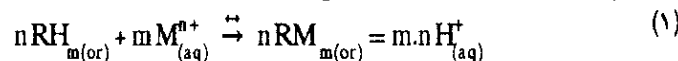
keywords: Solvent extraction, Nickel, D2EHPA, TBP, pH, Distribution factor, Extraction percent

مقدمه

فرآیندهای هیدرومتالورژی به عنوان یکی از روش‌های مهم در متالورژی استخراجی بعضی از کانی‌های که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست مطرح می‌باشد. استخراج این کانی‌ها توسط فرآیندهای هیدرومتالورژی اقتصادی‌تر می‌شود. در فرآیندهای هیدرومتالورژی ابتدا سنگ معدن تحت لیچینگ اسیدی قرار می‌گیرد در نتیجه علاوه بر یون مورد نظر یون‌های دیگر نیز وارد فاز آبی می‌شوند. بنابراین بعد از فرآیند لیچینگ به منظور بالا بردن غلظت نیکل در محلول آبی و حذف ناخالصی‌ها از فرآیند استخراج حلالی استفاده می‌شود.

استخراج حلالی، استخراج گزینش یک فلز از فاز آبی توسط یک حلال آلی و جدا کردن آن از فاز آبی می‌باشد. فاز آلی غنی شده برای استخراج برگشتی فلزات توسط اسید آبی عاری سازی می‌شود 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 ماده‌ای است که می‌تواند با کاتیون فلزی ترکیب شود و کاتیون را وارد فاز آلی کند. بعضی از استخراج کننده‌ها دارای خاصیت جذب انتخابی می‌باشند. به عنوان مثال حلال‌های لیکس و کلکس که در استخراج مس به کار می‌روند دارای قدرت جذب بسیار بالایی مس نسبت به سایر عناصر می‌باشند. ولی D2EHPA دارای خصوصیات انتخابی نمی‌باشد، یا به عبارت دیگر منحنی‌های استخراج عناصر هنگام استفاده از این ماده آلی نزدیک به هم می‌باشد. یکی از اهداف استفاده از تری بوتیل فسفات (TBP) بهبود موارد ذکر شده می‌باشد. رقیق کننده ماده‌ای است که استخراج کننده را در خود حل می‌کند تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. استخراج کننده اغلب یک اسید آلی است که می‌تواند 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:

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

تعریف می‌شود که در آن a_i بیانگر فعالیت جزء i ام رابطه تعادلی (۱) می‌باشد. اگر به جای مقدار اکتیویته مقدار ضریب اکتیویته در جزء مولی جایگزین شود رابطه (۲) را می‌توان 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 ضریب توزیع فلز M بصورت:

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

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

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

نوشته می‌شود. با گرفتن لگاریتم از این رابطه و جایگزین کردن تعریف اسیدیته خواهیم داشت:

$$\log D_m = \frac{1}{n} \log \frac{K}{Q} + \log [RH_m] + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}] + mpH \quad (6-f)$$

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

مقدار می‌توان رابطه فوق را بصورت زیر نشان داد:

(۶- ب)

$$\log D_M = \frac{1}{nRLn10} \left(\frac{\Delta H_{app}^{\circ}}{T} + \Delta S_{app}^{\circ} \right) + \log [RH] + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}] + mPH$$

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 اندازه‌گیری مقدار ضریب جذب در شرایط معین و دماهای گوناگون می‌توان واکنش استوکیومتری استخراج را معین نموده و مقدار آنتالپی ظاهری و آنتروپی ظاهری جذب را بدست آورد. مقدار $pH_{0.5}$ 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 می‌گیرد. اگر pH تعادلی کمتر از pH استخراج باشد فرآیند بازیابی (stripping) صورت خواهد گرفت.

روش تحقیق:

مواد:

محلول سولفات نیکل با غلظت ۵ گرم بر لیتر از حل کردن سولفات نیکل آبدار ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) 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 می‌باشد. از کروژین (نفت سفید) تولید پالایشگاه تهران به عنوان رقیق‌کننده استفاده شد.

روش آزمایش:

ابتدا پنج نمونه سولفات نیکل با غلظت ۵ گرم بر لیتر نیکل و غلظت‌های ۱۰، ۵، ۱، ۰، ۵۰ گرم بر لیتر اسید سولفوریک تهیه شد. برای آماده کردن محلول‌های با pH بالاتر محلول‌های حاوی ۵ گرم بر لیتر نیکل با غلظت‌های 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، ۵، ۷/۵ و ۱۰ رقیق شده در کروژین تهیه شد.

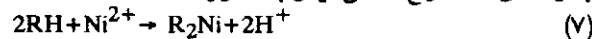
برای انجام آزمایش مقدار ۲۰ cc از محلول آبی با ۲۰ cc محلول آلی داخل ارلن برای مدت زمان یک ساعت توسط یک دستگاه همزن مکانیکی مخلوط می‌شوند تا دو فاز آبی و آلی به تعادل برسند. بعد از رسیدن به تعادل مخلوط دو فاز آبی و آلی داخل قیف دکانتور منتقل می‌شوند تا این دو فاز از هم جدا شوند. پس از اینکه فاز آبی و آلی از هم جدا شدند مقدار غلظت نیکل در فاز آبی و همچنین pH تعادلی فاز آبی اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به برقراری قانون بقای جرم می‌توان مقدار غلظت نیکل در فاز آلی را نیز محاسبه کرد.

برای اندازه‌گیری pH از یک دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت زاگ شیمی و برای اندازه‌گیری غلظت نیکل از روش تیتراسیون استفاده می‌شود. 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 ± 0.5 درجه سانتیگراد استفاده شده است.

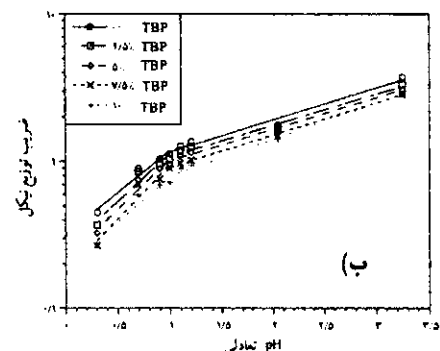
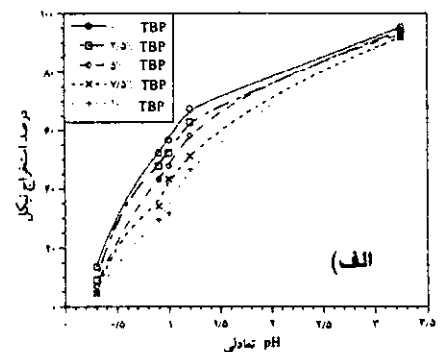
ارائه نتایج و سگالش:

۱- تأثیر pH بر میزان استخراج نیکل:

برای بررسی تأثیر pH بر میزان استخراج نیکل، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک و سود تحت آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی‌ها در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب برای دمای محیط نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود منحنی درصد استخراج نیکل بر حسب pH به صورت منحنی S شکل می‌باشد. به عبارت دیگر با افزایش pH میزان استخراج نیکل توسط حلال آلی افزایش می‌یابد. 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 می‌رود. همانطور که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود با افزایش درصد TBP در

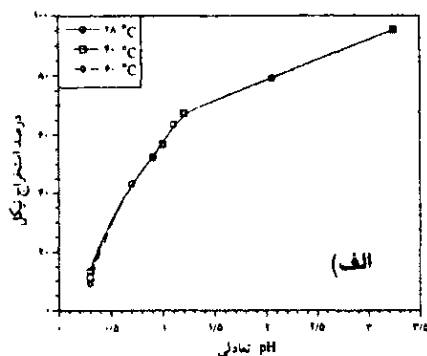


شکل ۱- تأثیر pH تعادلی فاز آبی در دمای محیط بر نیکل:

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

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

درصد	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
TBP					
pH _{0.5}	۰/۸	۰/۹۵	۱/۱۵	۱/۴	۱/۶

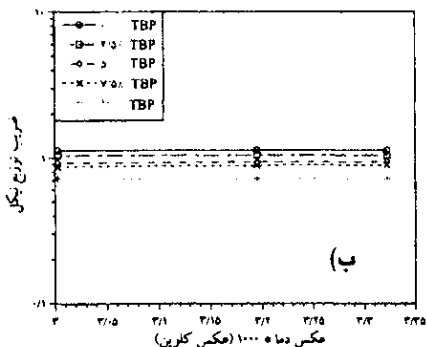


فاز آلی مقدار pH_{0.5} استخراج افزایش یافته است. در جدول ۱ مقادیر pH_{0.5} استخراج نیکل به ازاء درصدهای مختلف TBP نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود مقدار pH_{0.5} استخراج برای TBP معادل صفر درصد حدود ۰/۸۵ می باشد. مقدار pH_{0.5} با افزایش مقدار TBP تا ۱۰ درصد تا ۱/۶ افزایش می یابد.

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

۲- تأثیر دما بر میزان استخراج نیکل:

برای بررسی تأثیر دما بر میزان استخراج نیکل، بررسی ها در سه دمای ۲۸، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد صورت گرفت. نتایج این بررسی ها در شکل های ۲- الف و ۲- ب نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۲- الف) مشاهده می شود منحنی های تغییرات درصد استخراج نیکل برحسب pH در سه دمای بررسی شده تقریباً بر هم منطبق می باشند. بنابراین نتیجه می شود که در محدوده دمایی فوق تغییرات دما تأثیری 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 می شود 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 $-\frac{\Delta H}{R \ln 10}$ می باشد. از آنجایی که شیب این خطوط تقریباً برابر صفر می باشد می توان گفت، گرمای واکنش استخراج حلالی نیکل با استفاده از مواد آلی ذکر شده، تقریباً برابر با صفر می باشد.



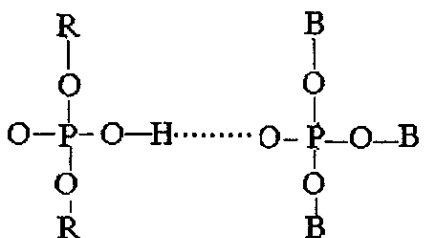
شکل ۲- تأثیر درجه حرارت بر استخراج نیکل توسط حلال آلی

۳- تأثیر غلظت TBP بر میزان استخراج نیکل:

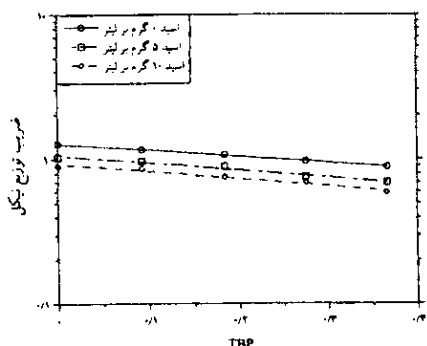
برای تعیین تأثیر TBP در شرایط دمایی و غلظت اسید یکسان بررسی ها در غلظت های مختلف حلالی آلی صورت گرفت. همانطور که در شکل (۱- الف) مشاهده می شود، با افزایش TBP منحنی تغییرات درصد استخراج به سمت راست منتقل می شود. به عبارت دیگر در یک pH مشخص مقدار نیکل استخراج شده با افزایش TBP کاهش می یابد.

این کاهش استخراج در یک شرایط معین (pH ثابت) نشان دهنده کاهش غلظت ماده آلی استخراج کننده می باشد که علت کاسته شدن غلظت ماده آلی D2EHPA مربوط به ساختار شیمیایی D2EHPA و TBP می باشد و در ساختار شیمیایی D2EHPA، هیدروژنی که باید به فاز آبی برود و نیکل جذب آلی شود با اکسیژن TBP پیوند هیدروژنی برقرار می کند (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 می یابد که این کاهش در ماده آلی استخراج کننده کاهش درصد استخراج را بدنبال دارد. در شکل ۴ تأثیر غلظت مولار TBP بر روی تغییرات ضریب توزیع نیکل D_{Ni} نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود شیب منحنی تغییرات ضریب توزیع نیکل D_{Ni} برحسب [TBP] مقداری منفی می باشد. به عبارت دیگر افزایش TBP باعث کاهش استخراج نیکل شده است.

در فرآیند استخراج نیکل توسط D2EHPA از این مورد می توان به برای بهینه کردن در فرآیند استخراج حلالی نیکل استفاده کرد. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد حلال آلی D2EHPA یک حلال غیر انتخابی می باشد. بنابراین تغییرات درصد استخراج برخی از فلزات ردیف اول عناصر واسطه بسیار نزدیک به هم است. بنابراین براساس نتایج بدست آمده از این تحقیق می توان به این نتیجه رسید که با استفاده از تغییرات درصد TBP می توان شرایط را برای یک فلز زمانی که فلز دیگر در شرایط بازیافت قرار دارد، فراهم نمود.



شکل ۳- شمای کلی پیوند ایجاد شده



شکل ۴- تأثیر غلظت TBP بر استخراج نیکل

نتیجه گیری

بر اساس آزمایشات انجام شده نتیجه می شود که:

- ۱- pH تعادلی یکی از مهمترین عوامل مؤثر در استخراج حلالی نیکل می باشد و افزایش آن باعث افزایش استخراج نیکل می شود.
- ۲- میزان pH استخراج در مجاورت حلال آلی حاوی صفر درصد TBP برابر با ۰/۸ می باشد و برای محلول های با غلظت TBP بیشتر pH استخراج افزایش می یابد. این مقدار برای حلال آلی حاوی ۱۰ درصد TBP به ۱/۶ می رسد.
- ۳- شیب تغییرات ضریب توزیع نیکل بر حسب pH برای تمام حلال ها تقریباً ثابت می باشد.
- ۴- واکنش استخراج نیکل توسط حلال آلی D2EHPA-TBP یک واکنش با آنتالپی متوسط تقریباً صفر می باشد.
- ۵- میزان استخراج نیکل با افزایش درصد TBP کاهش پیدا می کند.

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 مؤثر 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 مولیبدن توسط حلال آلی TBP، دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹، ص ۹۳.