

## مقایسه روش استخراج حلالی و غشای مایع با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ در استخراج و بازیابی یون‌های کبالت دوظرفیتی

رضوان ترکمان\*

استادیار پژوهشکده چرخه سوخت هسته پژوهشگاه علوم و فنون هسته، سازمان انرژی اتمی ایران

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: دی ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

### چکیده

در این مطالعه، استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی از محلول کلرید با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ و با دو روش استخراج با حلال و غشای مایع تثبیت شده بر پایه، بررسی شد. تأثیر عامل‌های متفاوتی مانند pH محلول خوراک، غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱، غلظت اسید بازیاب کننده برای تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند غشایی، pH خوراک آبی برابر با ۷/۵ و غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۱ M بهترین شرایط را برای استخراج نشان داد، در حالی که بهترین بازده استخراج از راه روش با حلال با غلظت ۰/۱ M به دست آمد. بازده استخراج برابر با ۹۹/۱۱٪ در مدت ۱۵ دقیقه با روش استخراج حلال به دست آمد، در حالی که بیشینه استخراج کبالت برابر با ۴۴/۷۶٪ در ۱۸۰ دقیقه با به کارگیری غشای مایع به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که بهبودی در فرایند استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت شده در مقایسه با روش استخراج حلالی به دست نیامده است.

**کلمات کلیدی:** کبالت، غشای مایع تثبیت شده بر پایه، استخراج با حلال، سیانکس ۳۰۱

### مقدمه

سرامیک، صنایع نساجی، خشک کن‌ها در رنگ‌ها، لاک‌ها و مکمل‌های غذایی استفاده می‌شود [۳]. کبالت-۶۰ یک ایزوتوپ پرتوزا به دست آمده از کبالت فلزی است که در پزشکی و صنایع غذایی کاربرد دارد و پرتو دهی مواد غذایی با آن به منظور حفظ و نگهداری غذا برای مدت زمان طولانی انجام می‌شود [۴]. پساب‌های صنعتی حاوی فلزهای سمی در غلظت‌های پایین هستند که به محیط زیست تخلیه شده و موجب افزایش اثرات زیست محیطی می‌شوند. امروزه با توجه به تقاضای بسیار کبالت در جهان و کاهش منابع اولیه تولید حاوی سنگ‌های معدنی،

با گسترش علم و فناوری و با شناسایی عنصرهای متفاوت و ویژگی مربوط به آن، آلیاژهای کاربردی متفاوتی به دست آمد که نیاز انسان را روز به روز برآورده می‌کند. یکی از آلیاژهای کاربردی در دنیای مدرن امروزی، کبالت است که از لحاظ ویژگی فیزیکی شبیه به نیکل و آهن است و به ندرت به صورت غیر ترکیبی در طبیعت یافت می‌شود [۱]. این فلز به دلیل داشتن ویژگی منحصر به فرد، در بازارهای جهانی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار شده است [۲]. این عنصر در آلیاژهای فلزی متفاوت، رنگدانه‌ها در شیشه،

اسوین<sup>۴</sup> و همکارانش بررسی شد. یون‌های کبالت به‌طور کامل از محلول سولفات با شرایط فرایندی بهینه شامل pH خوراک برابر با ۶ غلظت سیانکس ۲۷۲ برابر با ۰.۷۵ M به‌عنوان فاز حامل و غلظت M ۲۵ از فاز بازیاب‌کننده جدا شدند [۲۰]. مطالعه‌های آزمایشگاهی استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت‌شده فیبر توخالی و حامل D2EHPA نشان داد که افزایش غلظت حامل در بالا بردن استخراج بسیار اثرگذار است [۲۱]. کیم وربکن و همکارانش<sup>۵</sup>، اثر ترکیبی استخراج‌کننده‌های LIX-860-I و D2EHPA را بر استخراج کبالت با غشای مایع تثبیت‌شده بررسی شدند و اثر هم‌افزایی دو استخراج‌کننده در استخراج مشاهده شد [۲۲]. فاز حامل نقش مهمی در فرایند استخراج با غشا دارد و استخراج‌کننده‌های متفاوتی مانند LIX 84I، TOPS-99 و Cyanex272 در جداسازی یون‌های کبالت مورد بررسی قرار گرفته‌اند که چکیده‌ای از پژوهش‌های انجام‌شده با انواع متفاوت غشاها در جدول (۱)، آورده شده است. لازم به ذکر است که در مطالعه‌های انجام‌شده، بررسی داده‌های مقایسه‌ای فرایند استخراج حلالی با فرایند غشایی انجام نشده است.

در این مطالعه، مقایسه فرایند استخراج حلالی و غشای مایع تثبیت‌شده در پایه با استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱<sup>۶</sup> به‌منظور استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی از محلول کلریدی بررسی شدند. انجام فرایند استخراج در دو مرحله جداگانه انجام شد. مطالعه‌ها استخراج حلالی در مقیاس آزمایشگاهی و مطالعه‌ها غشایی در یک سل با پایه غشای تفلونی حاوی استخراج‌کننده و رقیق‌کننده انجام شد. اثرعامل‌های متفاوت مانند زمان، pH خوراک، غلظت استخراج‌کننده، نوع و غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده با هدف بهینه‌کردن عامل‌ها و رسیدن به بیشینه درصد استخراج انجام و فرایند مطلوب در استخراج و جداسازی یون‌های کبالت از محلول‌های آبی مشخص شد. انجام فرایند استخراج یون‌های کبالت

روش‌های یافتن فرایندهای بازیابی و خالص‌سازی افزایش یافته است [۵ و ۶]. روش‌های متفاوتی برای بازیابی کبالت از محلول‌های آبی و پساب‌ها مانند رسوب‌دهی شیمیایی [۷، ۸]، تبادل یونی [۹، ۱۰]، جذب زیستی با جلبک‌ها [۱۱، ۱۲]، جذب با کربن فعال [۱۳ و ۱۴]، استخراج با حلال [۱۵ و ۱۶] و فرایند غشایی [۱۷] توسعه یافته‌اند. انتخاب بهترین روش برای بازیابی فلزها از محلول‌های آبی با توجه به عامل‌های مهم مانند شرایط اقتصادی، سازگاری با محیط‌زیست و سادگی فرایند انجام می‌شود. غشاهای مایع می‌توانند به‌عنوان انتخاب مناسب در استخراج یون‌های فلزی از محلول آبی شناخته شوند، زیرا که این روش با انتخاب‌پذیری بالا، سادگی در عملیات، کاهش در هزینه‌های عملیاتی و انرژی مصرفی همراه است. در این فرایند، مراحل استخراج و بازیابی به‌طور هم‌زمان می‌توانند انجام شوند که کاهش در مصرف حلال و تجهیزات مورد نیاز را به همراه دارد. افزون‌براین، روش غشایی به دلیل کاهش مصرف حلال‌های آلی به‌عنوان یک روش مطلوب زیست‌محیطی نیز شناخته شده است [۱۸]. غشاهای مایع به انواع متفاوت شامل غشای مایع بالک، غشای مایع نامیزه‌ای<sup>۱</sup> و غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. در غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه، یک جامد متخلخل را در ابتدا درون بستری از مایع غشا که حاوی ماده استخراج‌کننده و حلال<sup>۳</sup> (رقیق‌کننده) است، غوطه‌ور می‌سازند و مایع غشا با نیروهای موئینگی درون حفره‌های جامد متخلخل ساکن می‌مانند و برخلاف غشاهای نامیزه‌ای مشکل تشکیل نامیزه و یا از بین رفتن نامیزه را ندارند [۱۸]. جداسازی یون‌های کبالت از محلول کلریدی حاوی یون‌های نیکل با غشای مایع نامیزه نشان داد که استخراج و جداسازی کبالت با فاکتور انتخاب‌پذیری بالا در مراحل اولیه از فرایند استخراج امکان‌پذیر است [۱۹]. استخراج کبالت از محلول رقیق‌شده سولفات با غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه توسط

1. Emulsion liquid membrane (ELM)

3. Diluent

5. Kim Verbeken et al.

2. Supported liquid membrane (SLM)

4. Swain

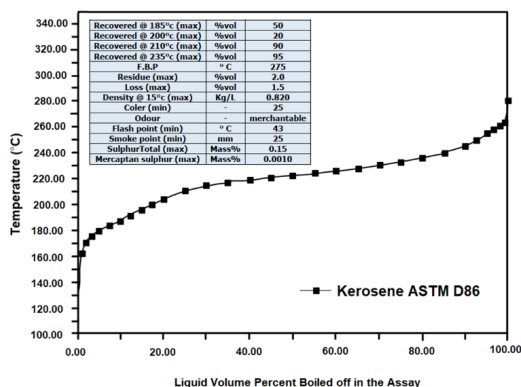
6. Cyanex301; Bis (2,4,4-trimethylpentyl) ditiophosphinic acid

به دست آمده از فرایند غشایی با روش متداول استخراج حلالی و به کارگیری مخلوط استخراج کننده‌ها در فاز حامل غشایی از دیگر یافته‌های نوین این پژوهش است.

دو ظرفیتی از محلول آبی با غشای مایع با هدف بهینه کردن عامل‌های فرایندی از نوآوری این کار پژوهشی است که در مطالعه‌ها دیگران گزارش نشده است. مقایسه نتیجه‌های

جدول ۱ مطالعه‌های انجام شده در استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول آبی با غشاهای مایع

مرجع	درصد استخراج کبالت دو ظرفیتی	نوع غشای مایع	رقیق کننده	استخراج کننده	محلول آبی
[۵]	۹۹	ELM	کروزین	TOPO	تیوسیانات
[۱۷]	۶۰	SLM	کروزین	Cyanex301	سولفوریک اسید
[۱۹]	۹۹	ELM	کروزین	Cyanex301	هیدروکلریک اسید
[۲۰]	۸۸-۸۴	SLM	کروزین	Cyanex272	سولفوریک اسید
[۲۱]	۷۰	SLM	کروزین	D2EHPA	سولفوریک اسید
[۲۳]	-	SLM	کروزین	Cyanex272	سولفوریک اسید
[۲۴]	۹۹	ELM	کروزین	Alamine300	سولفوریک اسید
[۲۵]	< ۹۹	ELM	کروزین	TIOA	هیدروکلریک اسید
[۲۶]	۹۹-۹۸	SLM	کلروفرم	Alamine300	تیوسیانات
[۲۷]	۵۷	BLM	هگزان	Cyanex301	هیدروکلریک اسید
[۲۸]	۹۸	ELM	هپتان	PC-88A	سولفوریک اسید
[۲۹]	۹۹-۹۰	ELM	کروزین	PC-88A	هیدروکلریک اسید
[۳۰]	۶	SLM	کروزین	Alamine308	سولفوریک اسید



شکل ۱ ویژگی‌های برش کروزیل صنعتی تهیه شده و نمودار ASTM D86 آن

## بخش تجربی

### مواد آزمایشگاهی

خوراک آبی با انحلال نمک صنعتی کلرید کبالت (خریداری شده از شرکت آزما صنعت با خلوص ۹۵٪) تهیه شد. مقدار اسیدنگی فاز خوراک (pH محلول) با کلریدریک اسید و آمونیاک تنظیم شد و فاز بازیاب کننده با غلظت مشخص از اسید انتخابی در محلول آبی تهیه شد. استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ خریداری شده از شرکت آلد ریچ به عنوان فاز حامل و استخراج کننده استفاده شد و کروزیل صنعتی تامین شده از پالایشگاه تهران به عنوان رقیق کننده فاز آلی استفاده شد. ویژگی‌های برش کروزیل تهیه شده و نمودار ASTM D86 آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

## غشای انتخابی

برای انجام آزمایش‌ها از پایه غشای تفلونی (PTFE) آب‌گریز ساخت شرکت Millipore آمریکا استفاده شد. قطر غشا، ضخامت، تخلخل و میانگین اندازه حفره‌ها به ترتیب برابر با ۴۷ mm، ۱۵۰ μm، ۸۵٪ و ۰.۲۲ μm از ویژگی‌های فیزیکی پایه انتخابی هستند.

## تجهیزات

دو مخلوط‌کن مکانیکی از نوع Heidolph RZR برای اختلاط فازهای خوراک و بازیاب‌کننده استفاده شدند. غلظت یون‌های کبالت در محلول آبی پس از مدتی مشخص با طیف‌سنج UV-Vis (Model UNICO) اندازه‌گیری و تنظیم pH فاز خوراک با pH متر مدل Metrohm 827 انجام شد.

## روش کار

در ابتدا، غلظت اجزای موجود در نمک صنعتی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه با دستگاه XRF در جدول (۲)، آورده شده است. آزمایش‌ها در دو بخش مجزا ناپیوسته استخراج حلالی (SE Exp) و غشایی (SLM Exp) انجام شدند.

## آزمایش‌های ناپیوسته استخراج حلالی (SE Exp)

محلول تهیه‌شده کلرید از یون‌های کبالت دوظرفیتی از انحلال نمک کلرید کبالت صنعتی در آب دوبار تقطیرشده تهیه شد. مخلوط سیانکس ۳۰۱ و کرومیزین سیرشده با آب به‌عنوان فاز آلی استفاده شد. ۱۰ میلی‌لیتر از فاز آبی و فاز آلی به داخل یک ظرف پلی‌اتیلن منتقل شدند و در حمام تکاننده در دمای °C ۲۵ قرار گرفت. همه آزمایش‌ها در مدت ۱۵ دقیقه انجام شدند. نتیجه آزمایش‌های اولیه نشان داد که زمان ۲ دقیقه برای رسیدن به شرایط تعادلی مناسب است. پس از رسیدن به تعادل، غلظت کبالت در فاز آبی با دستگاه طیف‌سنجی اندازه‌گیری شد و ضریب توزیع (D)، بازده استخراج (E%)، درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی (S%) با معادله‌های ۱ تا ۳ محاسبه شدند.

$$D = \frac{[M]_t - [M]_a}{[M]_a} \quad (1)$$

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (2)$$

$$S\% = \frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,t}} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله‌ها،  $[M]_t$  و  $[M]_a$  غلظت اولیه و نهایی فلز در فاز آبی،  $V_o$  و  $V_a$  به ترتیب حجم‌های فازهای آبی و آلی هستند.  $[M]_{aq,a}$  غلظت تعادلی فلز در محلول اسیدی و  $[M]_{org,t}$  غلظت کل فلز انتقال‌یافته به فاز آلی است.

## آزمایش‌های غشایی (SLM Exp)

فاز آلی غشا از حل کردن استخراج‌کننده موردنظر در حلال کرومیزین تهیه شد. دلیل استفاده از کرومیزین به‌عنوان حلال، کاهش گران‌روی استخراج‌کننده و افزایش نفوذپذیری در حفره‌های غشا بود. پس از آماده‌سازی محلول، پایه غشا به مدت ۲۴ ساعت در داخل فاز آلی قرار داده شد تا با نیروهای

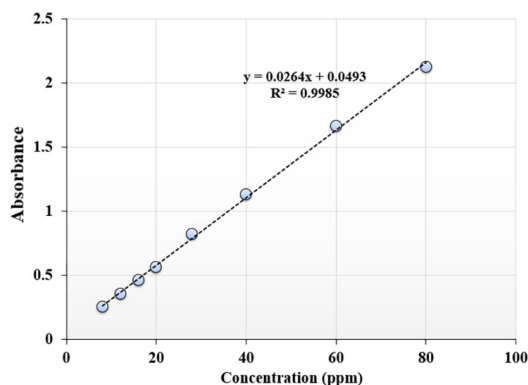
جدول ۲ تجزیه نمک صنعتی کلرید کبالت با

روش XRF

مقدار	اجزا
۷,۳۷ W/W %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰,۳۱ W/W %	SiO <sub>2</sub>
۳,۰۲ W/W %	SO <sub>3</sub>
۶۱,۵۹ W/W %	Cl
۴۰۰ mg/l	MnO
۶۰۰ mg/l	CaO
۳۷,۳۷ W/W %	CoO

محلول آسکوربیک اسید ۱٪، هیدروکلریک اسید ۶ مولار استفاده شد و مراحل روش تهیه محلول تجزیه به ترتیب زیر انجام شد که منحنی استاندارد تجزیه در شکل ۲، نشان داده شده است.

- افزودن یک میلی لیتر از محلول آسکوربیک اسید ۱٪ به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری
- افزودن یک میلی لیتر از HCl با غلظت ۶ مولار به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری
- افزودن یک میلی لیتر از محلول تیوسیانات آمونیم به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری و ایجاد رنگ زرد متمایل به قرمز
- افزودن یک میلی لیتر از محلول حاوی یون کبالت به داخل محلول و ایجاد رنگ آبی لاجوردی
- افزودن ۱۲ میلی لیتر استون مرک به بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری و به حجم رساندن محلول با آب مقطر
- تجزیه محلول با دستگاه طیفسنج مدل UNICO در طول موج ۶۲۳ نانومتر



شکل ۲ نمودار واسنجی تعیین غلظت یونهای کبالت با دستگاه طیفسنج در طول موج ۶۲۳ نانومتر

موئینگی در داخل حفره‌های پایه غشا نفوذ کند. برای کارایی بهتر غشا، چند دقیقه پیش از آغاز آزمایش فاز آلی به مدت پنج دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. پس از بیرون آوردن پایه از محلول غشا، مقدار فاز آلی اضافی از سطح آن با یک دستمال خشک و تمیز به طور کامل پاک شد تا برای انجام آزمایش‌ها آماده شود. غشای آماده شده در محل اتصال دو محفظه قرار گرفت و برای آب بندی این قسمت، از یک حلقه سیلیکونی و یک حلقه تفلونی استفاده شد. سپس این دو محفظه با پیچ به یکدیگر وصل شدند. برای جلوگیری تاخیر احتمالی محلول‌های آبی، دهانه محفظه‌ها با روکش پوشانده شدند. همزن‌ها که در دور ثابت ۴۰۰ دور بر دقیقه (بیشینه دور) تنظیم شده بودند، روشن و بی‌درنگ محلول‌های خوراک و بازیاب‌کننده به طور هم‌زمان به درون محفظه افزوده شدند. در فواصل زمانی مشخص از هر دو محلول نمونه گرفته می‌شد. پس از پایان آزمایش، غشا با استون، حلال و آب مقطر شسته شد و در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون اتانول قرار داده شد تا همه ذره‌های احتمالی از منافذ پایه غشا خارج و در واقع پایداری غشا بیشتر شود. غلظت یون کبالت در فاز خوراک و بازیاب‌کننده با دستگاه طیفسنجی اندازه‌گیری شد و درصد استخراج در داخل غشا با معادله ۴ محاسبه شد.

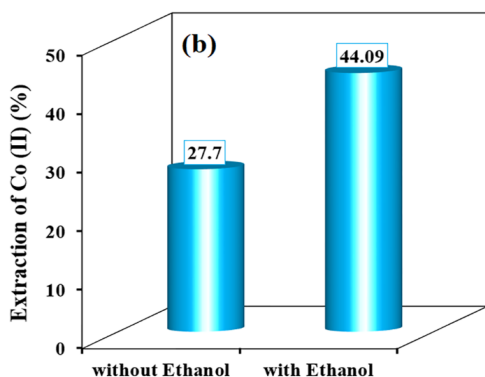
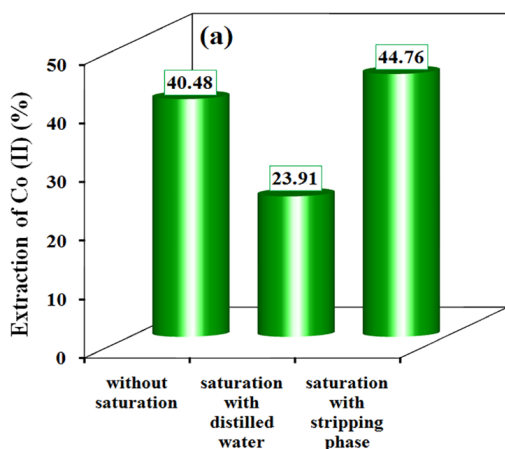
$$E_{\text{membrane}}\% = \frac{(C_{\text{Feed},t_0} - C_{\text{Feed},t})}{C_{\text{Feed},t_0}} \times 100 \quad (4)$$

که در آن،  $C_{\text{Feed},t_0}$  و  $C_{\text{Feed},t}$  به ترتیب غلظت‌های موجود در فاز خوراک در زمان اولیه و پس از گذشت مدت لازم از استخراج با غشای مایع هستند.

تجزیه یون‌های کبالت دو ظرفیتی بر پایه روش مارکنکو<sup>۱</sup> [۳۱] انجام شد. برای انجام تجزیه از واکنشگرهای محلول تیوسیانات آمونیم ۵۰٪ وزنی، استون مرک خالص،

## نتیجه‌ها و بحث

### اثر سیرکردن محلول فاز آلی



شکل ۳ اثر سیرکردن فاز آلی و شستشوی غشا با الکل بر درصد استخراج کبالت در غشای مایع

### اثر زمان استخراج

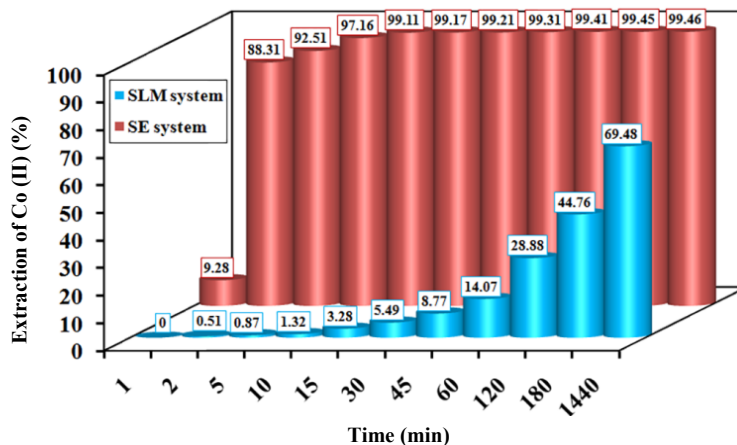
اثر زمان استخراج بر استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی در بازه ۱ تا ۲۴ ساعت در شکل ۴، نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بهینه زمان تعادلی ۱۵ دقیقه برای رسیدن به بازدهی ۹۹/۱۱٪ در روش استخراج حلالی و در سامانه ناپیوسته مناسب است. اما در سامانه غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه، بیشینه بازده استخراج پس از ۲۴ ساعت برابر با ۶۹/۴۸٪ است. از طرفی زمان زیادی برای رسیدن به بازدهی مطلوب در داخل غشای مایع لازم است که این زمان زیاد در فرایندهای صنعتی بازیابی فلزها مطلوب نیست.

شکل ۳-a، اثر سیرکردن محلول فاز آلی بر استخراج کبالت را با روش غشایی در حالتی که، غلظت سیانکس ۳۰۱ به‌عنوان استخراج‌کننده و هیدروکلریک اسید به‌عنوان محلول بازیاب‌کننده یکسان و برابر با یک مولار باشند را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این نمودار مشاهده می‌شود، مقدار استخراج در صورت سیرکردن محلول فاز آلی با بازیاب‌کننده، نسبت به حالت سیرسازی آن با آب مقطر و حالت بدون سیرسازی بیشتر است. بنابراین، فرایند استخراج با غشای مایع با سیرکردن فاز آلی با محلول بازیاب‌کننده در همه آزمایش‌ها انجام شد. اما نتیجه‌ها در تغییر درصد استخراج کبالت با روش استخراج حلالی نشان داد که روش استخراج در حالت ناپیوسته وابسته به سیرشدن فاز آلی نیست.

### اثر قراردادن غشا در اتانول

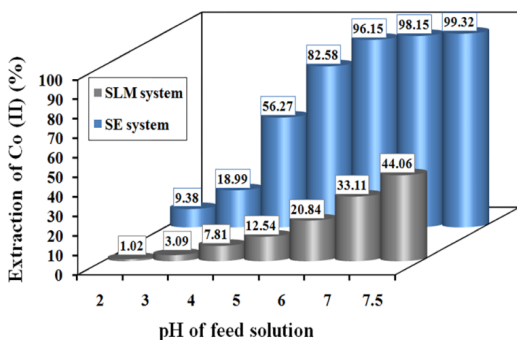
پس از پایان آزمایش، غشا با استون، حلال موردنظر و آب مقطر شسته شد و در دستگاه فراصوت قرارگرفت. سپس، یک بار به مدت ۲۴ ساعت درون اتانول قرارداده شد. شکل ۳-b، اثر قراردادن غشا در اتانول بر استخراج کبالت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، قراردادن غشا در اتانول به مدت ۲۴ ساعت پیش از قراردادن آن در محلول فاز آلی، مقدار استخراج را افزایش می‌دهد.

به‌دلیل ویژگی پاک‌کنندگی اتانول، تمام ذره‌های احتمالی (یون کبالت) موجود در پایه غشا از منافذ آن خارج می‌شوند و در واقع ویژگی آب‌گریزی سطح اصلاح می‌شود و در نتیجه منجر می‌شود که در صورت استفاده دوباره از غشایی که در اتانول قرار داشت، فاز غشا بهتر در منافذ آن قرار گیرد و مقدار استخراج افزایش یابد.



شکل ۴ اثر زمان بر درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷/۵، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰/۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

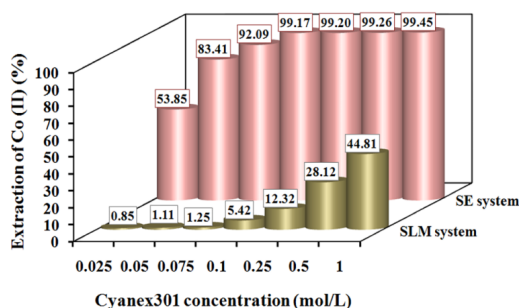
افزایش گرادیان غلظت یون‌های هیدروژن در ناحیه غشایی می‌شود که این اثر با افزایش درصد استخراج مشخص می‌شود.



شکل ۵ اثر pH محلول آبی بر درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده برابر با ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰/۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

#### اثر pH در فاز خوراک

استخراج یون‌های کبالت دوظرفیتی با غلظت ۱۰۰ mg/l در بازه تغییرات pH برابر بین ۳ تا ۷/۵ بررسی شد. pH برابر با ۷/۵ با ریختن یک قطره آمونیاک به داخل محلول آبی کنترل شد. نتیجه‌ها در شکل ۵، نشان می‌دهد که با افزایش مقدار pH فاز آبی، درصد استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه افزایش می‌یابد. در سامانه استخراج حلالی، درصد استخراج از ۵۶/۲۷ به ۹۹/۳۲٪ با افزایش مقدار pH از ۴ به ۷/۵ می‌رسد. این مقدار افزایش به دلیل آن است که سیانکس ۳۰۱ یک استخراج کننده اسیدی است و در زمان فرایند استخراج، یون‌های هیدروژن آزاد می‌شوند. بالا رفتن اسیدینگی فاز آبی و کاهش مقدار pH موجب می‌شود که واکنش معکوس برای شکست کمپلکس در مقایسه با واکنش تشکیل کمپلکس قوت یابد و درصد استخراج کاهش یابد. در مطالعه‌ها سامانه SLM مشاهده شد که بیشینه درصد استخراج به مقدار ۴۴/۰۶٪ در pH برابر با ۷/۵ و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه می‌رسد و افزایش در مقدار pH موجب



شکل ۶ اثر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج یون های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه، pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، غلظت کبالت ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب کننده برابر با ۲ M)

#### اثر غلظت اسید در فاز بازیاب کننده

اثر غلظت کلریدریک اسید در مرحله بازیابی یون های کبالت از فاز آلی در روش استخراج با حلال و روش استخراج با غشا به عنوان محلول بازیاب کننده در شکل ۷-a نشان داده شده است. نتیجه ها توصیف می کند که با افزایش غلظت M تا ۰٫۱، مقدار استخراج و بازیابی یون های کبالت افزایش می یابد. دلیل این نتیجه آن است که نیروی محرکه لازم برای شکست کمپلکس و انتقال آن به فاز آبی افزایش می یابد. افزایش اسیدنگی بیشتر در محلول بازیاب کننده تاثیر مثبتی بر روند بازیابی ندارد و کاهش در مقدار انتقال یون ها نیز مشاهده می شود که می تواند به دلیل مشارکت یون های کلرید در فصل مشترک و جلوگیری از شکست کمپلکس باشد.

#### اثر نوع اسید بازیاب کننده

اثر نوع محلول بازیاب کننده با بررسی دو نوع اسید HCl و  $H_2SO_4$  بررسی شد که نتیجه ها در شکل ۷-b نشان داده شده است. نتیجه مطالعه ها نشان داد که درصد بازیابی فرایند در سامانه استخراج با حلال و درصد استخراج یون ها با غشا به کمک محلول سولفوریک اسید در مقایسه با محلول هیدروکلریک اسید بیشتر است و دلیل آن برهم کنش بهتر

#### اثر غلظت استخراج کننده در فاز آلی

اثر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج کبالت در بازه بین ۰٫۰۵ تا ۱ مول بر لیتر با استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ و در هر دو سامانه بررسی شد. شکل ۸ نمودار تغییر درصد استخراج یون های کبالت را برپایه تغییر در غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ توصیف می کند.

در هر دو سامانه، افزایش در غلظت سیانکس ۳۰۱ موجب افزایش در درصد استخراج می شود. در سامانه SLM، افزایش بازده استخراج با افزایش غلظت حامل سیانکس ۳۰۱ می تواند با فرایند تشکیل کمپلکس بین یون های کبالت دوظرفیتی و سیانکس ۳۰۱ در بخش خوراک و در سطح غشای مایع توصیف شود. بیشینه درصد استخراج در سامانه SE و SLM به ترتیب در غلظت استخراج کننده سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰٫۱ و ۱ به دست آمد.

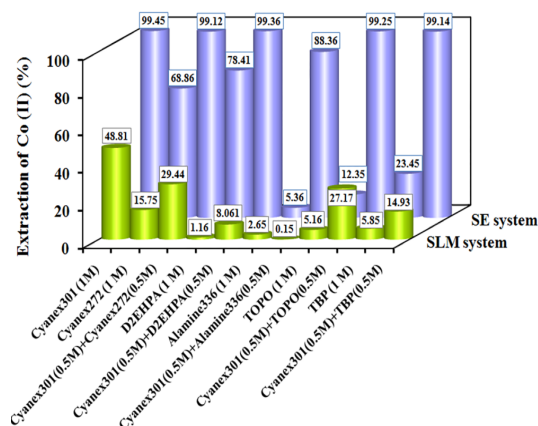
نتیجه ها نشان می دهد که بیشینه درصد استخراج برابر با ۴۴٫۸۱٪ در سامانه غشایی و بهینه غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۱ M بسیار کمتر از بیشینه درصد استخراج برابر با ۹۹٫۴۵٪ با غلظت ۰٫۱ M در سامانه استخراج حلالی در مقیاس ناپیوسته است.

در سامانه غشایی، مقدار حلال آلی کمتری برای تهیه غشای مایع مصرف می شود، اما غلظت بالا از حامل استخراج برای پایداری غشا مورد نیاز است. بنابراین، با وجود مصرف کم حلال، غلظت بالای آن یک مشکل جدی است که با افزایش اثرات زیست محیطی و افزایش هزینه های مصرف استخراج کننده همراه است که موجب محدودیت در کاربرد فرایند غشایی در سامانه های صنعتی می شود.



یون‌های سولفوریک با حلال آلی سیانکس ۳۰۱ است که موجب شکست کمپلکس و بازیابی یون‌ها می‌شود.

در فرایند غشایی، اثر هم‌افزایی تأثیری بر درصد استخراج کبالت ندارد و حلال سیانکس ۳۰۱ بدون ترکیب با استخراج‌کننده‌های دیگر در سامانه SLM مناسب‌تر است.

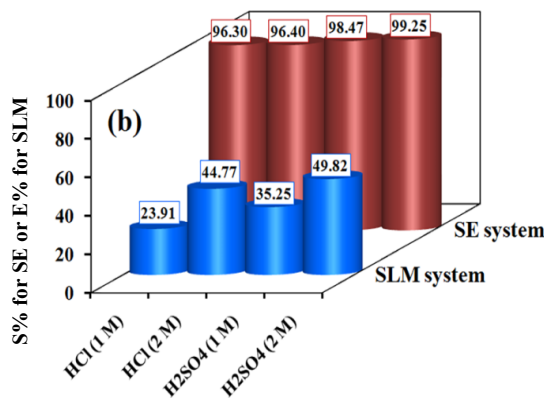
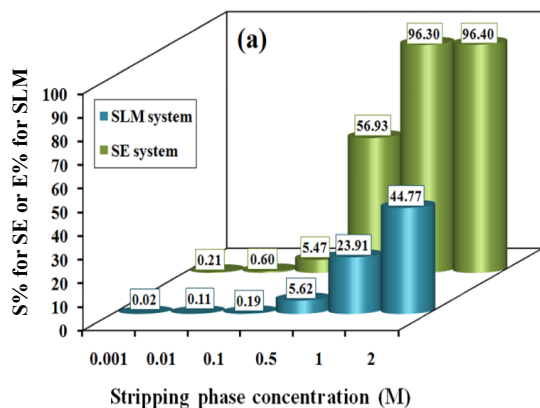


شکل ۸ اثر مخلوط استخراج‌کننده‌ها بر استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، زمان دقیقه ۳۰ در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت برابر با ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده برابر با ۲ M)

### نتیجه‌گیری

داده‌های آزمایشگاهی برای استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول کلریدی آبی با روش استخراج با حلال و غشای مایع تثبیت‌شده بر پایه در این روش پژوهش، به‌دست آمدند. در مطالعه‌های استخراج فرایند غشایی، شرایط بهینه برای استخراج برابر با ۷٫۵، ۱ mol/l و ۲ mol/l به ترتیب برای pH خوراک آبی، غلظت حامل سیانکس ۳۰۱ در غشا و غلظت فاز بازیاب‌کننده به‌دست آمد. در این شرایط، بازده استخراج کبالت برابر با ۴۴٫۷۶٪ پس از گذشت ۳ ساعت بود، ولی در مطالعه فرایند استخراج با حلال، بیشینه بازده استخراج برابر با ۹۹٫۱۱٪ با غلظت ۰٫۱ M از سیانکس ۳۰۱

یون‌های سولفوریک با حلال آلی سیانکس ۳۰۱ است که موجب شکست کمپلکس و بازیابی یون‌ها می‌شود.



شکل ۷ اثر غلظت اسید در فاز بازیابی و نوع اسید بازیاب‌کننده بر استخراج یون‌های کبالت در هر دو سامانه (شرایط: pH محلول آبی برابر با ۷٫۵، زمان ۳۰ دقیقه در سامانه SE و ۱۸۰ دقیقه در سامانه SLM، غلظت کبالت برابر با ۱۰۰ mg/l، غلظت اسید در فاز بازیاب‌کننده برابر با ۲ M، غلظت سیانکس ۳۰۱ برابر با ۰٫۱ M در سامانه SE و برابر با ۱ M در سامانه SLM)

اثر مخلوط استخراج‌کننده‌ها با استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ اثر استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ و مخلوط آن با استخراج‌کننده‌های دیگر در شکل ۸ نشان داده شده است. اثرات هم‌افزایی و افزایش درصد استخراج با ترکیب استخراج‌کننده سیانکس ۳۰۱ با استخراج‌کننده‌های

غشایی، غلظت بالایی از فاز حامل برای پایداری و ثبات غشا مورد نیاز است که از معایب به کارگیری استفاده از غشا در فرایند استخراج فلزها است. هزینه‌های بالا در تامین حلال آلی می‌تواند از معایب به کارگیری آن در مقیاس صنعتی باشد. بنابراین، استخراج و جداسازی یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول آبی به دست آمده از فروشویی سنگ معدن، کاتالیست یا آهنرباهای مستعمل با روش متداول استخراج حلالی و در تجهیزات فرایندی مانند مخلوط-ته‌نشین کن با درصد استخراج و جداسازی بالا امکان‌پذیر است. این روش مطلوب‌تر از کاربرد مدول‌های غشایی در فرایندهای صنعتی است.

رقیق‌شده در کروزمین و در بازه زمانی کوتاه ۱۵ دقیقه به دست آمد. در این روش، مقادیر کمی از حلال و در مدت زمان کوتاه موجب شد که بازدهی بالا و مطلوبی فراهم شود. نتیجه بررسی مخلوط استخراج‌کننده‌ها نشان داد که در سامانه استخراج با حلال، اثرات هم‌افزایی با افزایش بازدهی فرایند ظاهر می‌شود، ولی در سامانه SLM، بهترین حامل برای انتقال یون‌های کبالت، سیانکس ۳۰۱ است و ترکیب آن با حلال‌های دیگر روند مطلوبی را در افزایش انتقال یون‌ها نشان نمی‌دهد. غشاهای مایع از مزایای بسیاری در مقایسه با روش استخراج با حلال برخوردار هستند، ولی زمان انتقال اجزا در غشای مایع تدریجی و بسیار طولانی‌تر از فرایند متداول استخراج با حلال است. افزون‌براین، در روش

## مراجع

- [1] Davis, J.R.; "Nickel, Cobalt and Their Alloys", The Materials Information Society, New York, 2000.
- [2] Hawkins, M.; Appl. Earth Sci. 110, 66-70, 2001.
- [3] Diamond, J.M.; Winchester, E.L.; Mackler, D.G.; Rasnake, W.J.; Fanelli, J.K.; Gruber, D.; Aquat Toxicol. 22, 163-179, 1992.
- [4] Watt, S.; "The Elements Cobalt", Marshall Cavendish, New York, 2007.
- [5] Kumbasar, R.A.; Sep. Purif. Technol. 68, 208-215, 2009.
- [6] León, G., Guzmán, M.A.; Desalination 162, 211-215, 2004.
- [7] Gómez-Lahoz, C.; García-Herruzo, F.; Rodríguez-Maroto, J.M.; Rodríguez, J.; J. Water Res. 27, 985-992, 1993.
- [8] Oustadakis, P.; Agatzini-Leonardou, S.; Tsakiridis, P.E.; Miner. Eng. 19, 1204-1211, 2006.
- [9] Kim, J.S.; Keane, M.A.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 77, 633-640, 2002.
- [10] Blitz-Raitha, A.H., Paimina, R., Cattrallb, R.W., Kolev, S.D.; Talanta 71, 419-423, 2007.
- [11] Travieso, L.; Pellón, A.; Benítez, F.; Sánchez, E.; Borja, R.; O'Farrill, N.; Weiland, P.; Biochem. Eng. J. 12, 87-91, 2002.
- [12] Vijayaraghavana, K.; Jeganb, J.; Palaniveluc, K.; Velan, M.; Chemosphere 60, 419-426, 2005.
- [13] Netzer, A.; Hughes, D.E.; Water Res. 18, 927-933, 1984.
- [14] Tounsadi, H.; Khalidi, A.; Farnane, M.; Abdennouri, M.; Barka, N.; Process Saf. Environ. 102, 710-723, 2016.
- [15] Preston, J.S.; Sep. Sci. Technol. 17, 1697-1718, 1982.
- [16] Swain, B.; Cho, S.S.; Lee, G.H.; Lee, C.G.; Uhm, S.; Appl. Chem. Eng. 26, 631-639, 2015.
- [17] Gega, J.; Walkowiak, W.; Gajda, B.; Sep. Purif. Technol. 22-23, 551-558, 2001.
- [18] Gupta, S.; Chakraborty, M.; Murthy, Z.V.P.; "Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering", New York, Elsevier, 2013.
- [19] Hachemaoui, A.; Belhamek, K.; Inter. J. Miner. Process 161, 7-12, 2017.

- [20] Swain, B.; Jeong, J.; Lee, J.C.; Lee, G.H.; J. Mem. Sci. 288, 139-148, 2007.
- [21] Vernekar, P.V.; Jagdale, Y.D.; Patwardhan, A.W.; Patwardhan, A.V.; Ansari, S.A.; Mohapatra, P.K.; Manchanda, V.K.; Chem. Eng. Res. Des. 91, 141-157, 2013.
- [22] Verbeken, K.; Vanheule, B.; Pinoy, L.; Verhaege, M.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 84, 711-715, 2009.
- [23] Parhi, P.K.; Sarangi, K.; Sep. Purif. Technol. 59, 169-174, 2008.
- [24] Kumbasar, R.A.; Tutkun, O.; Desalination, 224, 201-208, 2008.
- [25] Kumbasar, R.A.; J. Ind. Eng. Chem. 18, 2076-2082, 2012.
- [26] Surucu, A.; Eyupoglu, V.; Tutkun, O.; J. Ind. Eng. Chem. 18, 629-634, 2012.
- [27] Van de Voorde, I.; Pinoy, L.; Courtijn, E.; Verpoort, F.; Hydrometallurgy 78, 92-106, 2005.
- [28] Kasaini, H.; Nakashio, F.; Goto, M.; J. Mem. Sci. 146, 159-168, 1998.
- [29] Sadyrbaeva, Z.T.; Desalination 365, 167-175, 2015.
- [30] Yıldız, Y.; Manzak, A.; Tutkun, O.; Desalination Water Treat. 53, 1246-1253, 2015.
- [31] Marczenko, Z.; Balcerzak, M; "Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis", Elsevier, New York, 2000

## Comparison of solvent extraction and liquid membrane by using Cyanex301 for cobalt (II) extraction and recovery

Rezvan Torkaman \*

Nuclear Cycle Fuel Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran.

**Abstract :** In this study, the extraction of cobalt (II) ions from the chloride solution by using Cyanex301 as an extractant and two extraction methods such as solvent extraction and supported liquid membrane were investigated. The effect of different parameters such as pH of feed solution, concentration of Cyanex301 extractant, and stripping acid concentration were studied to determine the optimum conditions. For the liquid membrane process, the aqueous feed pH of 7.5 and 1 mol/l of Cyanex301 in the membrane phase were the best conditions for extraction, whereas the best extraction efficiency by using the solvent extraction method was achieved with 0.1 mol/L of Cyanex301 concentration. The extraction efficiency equal to 99.11% was achieved within 15 min by solvent extraction technique, while the maximum extraction of Cobalt equal to 44.76% was achieved within 180 min by means of liquid membrane. The result showed that the extraction of Cobalt by using the supported liquid membrane were not improved in comparison with using conventional solvent extraction method.

**Keywords:** Cobalt; Supported liquid membrane (SLM); Solvent extraction (SE); Cyanex301