

بررسی عوامل موثر بر استخراج حلالی (SX) روی از محلول حاوی یون‌های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA

محمد رضا بلور فروش^{۱*}، منوچهر اولیازاده^۲، خداکرم غریبی^۳

۱. جهاد دانشگاهی واحد استان یزد - Gmail:bolourfroush.jd@gmail.com

۲. دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی معدن

۳. دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی

(دریافت ۲۳ مرداد ۱۳۸۶، پذیرش ۲۶ فروردین ۱۳۸۷)

چکیده

در این مقاله محلول باردار حاصل از مرحله لیچینگ کانسنگ اکسید شده بخش شرقی معدن روی مهدی آباد یزد مورد عمل تصفیه قرار گرفت که برای این امر از فرآیند استخراج با حلال آلی استفاده شد. دی ۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید یا D2EHPA به عنوان استخراج کننده و کرومیزین به عنوان رقیق کننده انتخاب شدند. غلظت بهینه حلال آلی در رقیق کننده و pH بهینه فاز آبی مورد مطالعه قرار گرفت که به ترتیب ۳۰ درصد و ۲/۵ به دست آمد. سپس منحنی ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیب تیل رسم شده و تعداد مراحل استخراج در ۳ مرحله بهینه شد که بازبایی فرآیند استخراج با حلال آلی حدود ۸۷ درصد تعیین شد. در نهایت یک مرحله شستشو با اسید سولفوریک با غلظت ۱۸۰ گرم بر لیتر انجام گرفت که با بازبایی ۹۵ درصد در این مرحله، محلولی عاری از یون‌های مزاحم و تنها حاوی یون روی به دست آمد. در تمام مراحل میزان غلظت یون‌های روی، آهن و منگنز اندازه‌گیری و مورد ارزیابی قرار گرفت.

کلمات کلیدی

استخراج با حلال آلی، D2EHPA، غلظت یون روی، غلظت یون آهن، غلظت یون منگنز، مک کیب تیل، لیچینگ

* عهده‌دار مکاتبات

۱- مقدمه

جدول ۱: میزان مجاز عناصر موجود در محلول ورودی به

الکترووینینگ روی [۳]

نام عنصر	گرم در لیتر
کادمیوم	۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۴
مس	۰/۰۰۰۱ تا ۰/۰۰۰۵
آهن	۰/۰۲ تا ۰/۰۳
آرسنیک	۰/۰۰۰۱
آنتیموان	۰/۰۰۰۱
کبالت	۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۷
منگنز	کمتر از ۰/۷

۲- تئوری و مکانیزم استخراج با حلال آلی^۱

استخراج با حلال آلی (SX) یک فرآیند شیمیایی است که در آن فلز در فاز محلول با یک ماده آلی ترکیب شده و یک کمپلکس با ترکیب پیچیده فلزی آلی تشکیل می‌شود. بنابراین فلز فاز آبی را ترک کرده و به فاز آلی می‌رود. محققین در سال‌های اخیر روش SX را برای استحصال فلز روی از محلول حاصل از عمل لیچ در موارد نسبتاً زیادی مطالعه و به کار برده‌اند که به برخی از یافته‌های این روش اشاره می‌شود:

الف) رایموند^۲ و دالتون^۳ در منچستر انگلیس از استخراج کننده آگورگا ZnX50 استفاده کردند. در این روش خوراک به صورت فاز آبی با غلظت ۵۰ گرم بر لیتر روی و ۵ گرم بر لیتر HCl و ۵/۵ مولار استفاده شد. محلول شستشو الکترولیت برگشتی شامل ۵ گرم بر لیتر روی، NaCl دو مولار و ۵ گرم بر لیتر HCl بود که بعد از تبادل دو فاز آلی و آبی به دست آمد [۴].

ب) در گزارشات^۴ از کوتاه^۴ و همکارانش در پاریس از استخراج کننده‌های آلی به نام‌های کلکس ۱۰۰، لیکس ۳۴، سیانکس ۳۰۱ و D2EHPA استفاده شده است [۵].

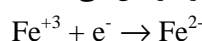
ج) در سال ۱۹۹۸، زیلینسکی^۵ از حلال آلی D2EHPA جهت استخراج روی از محلول آمونیوم آگزالات و اسید آگزالییک استفاده نمود [۶].

د) اسو^۶ جهت استخراج انتخابی Zn (روی) و کادمیوم از محلول سولفات‌ها حاوی نیکل، کبالت، کادمیوم و روی از دو حلال آلی D2EHPA و TBP استفاده کرد [۷].

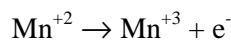
و) منصور^۷ و مورایس^۸ نیز واکنش سولفات روی با D2EHPA در حضور رقیق کننده n-heptan را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق دریافتند که روی با حلال آلی دو کمپلکس ZnR₂ و ZnR₂RH تشکیل می‌دهد. همچنین دریافتند که سینتیک

تصفیه محلول حاصل از عملیات لیچینگ در هیدرومتالورژی بسته به تعداد و غلظت یون‌های مزاحم در محلول به چندین صورت انجام می‌شود. اگر میزان غلظت ناخالصی‌های موجود در محلول حاصل از فرآیند لیچینگ کانه‌های روی بیش از حد مشخص باشد، باعث بروز مشکلاتی در بازیابی روی در مرحله الکترووینینگ می‌شود. برای مثال حضور کمی از عناصر دیگر به غیر از روی در محلول ورودی به الکترووینینگ، موجب تصاعد هیدروژن و انحلال دوباره رسوب روی بدست آمده خواهد شد و ناخالصی‌ها به جای روی، بر روی کاتد نشسته و راندمان فرآیند را کاهش می‌دهد. در فرآیند لیچینگ به روش همزنی معمولاً مشکل ناخالصی‌ها به علت افزایش آنها در محلول باردار جدی می‌باشد. محلول بدست آمده از فرآیند لیچینگ کانسنگ روی مهدی آباد که در این تحقیق فرآیند استخراج حلالی بر روی آن انجام شده است، نیز از این امر مستثنی نبوده و حاوی ناخالصی‌هایی مانند آهن، منیزیم، منگنز، کلسیم، سیلیکات و کلرید می‌باشد. شناسایی این ناخالصی‌ها و آگاهی از چگونگی انتقال آنها به مراحل بعدی و کنترل آنها در صورت مضر بودن ضروری است.

یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های تاثیرگذار در تولید روی به روش هیدرومتالورژی، آهن می‌باشد. ورود آهن به الکترولیت باعث کاهش تولید، افزایش هزینه‌های جاری و بازدهی کم جریان (افزایش انرژی مصرفی) در فرآیند الکترووینینگ می‌شود. وجود یون‌های Fe⁺³ در الکترولیت خصوصاً در pH کم که به حالت محلول است، بطور موثری راندمان تولید روی را کم و مقدار انرژی الکتریکی مورد نیاز را طبق واکنش زیر افزایش می‌دهد.



وجود ناخالصی منگنز نیز در محلول باردار طبق واکنش زیر باعث بالا رفتن پتانسیل تا ۱۲۰۰mv می‌شود.



در اثر کاهش درجه فاز آلی (قابلیت میزان جذب یون فلزی از فاز آبی) تغییراتی در خصوصیات سطحی آن به وجود می‌آید که باعث کاهش زمان جدایش فازها، تشکیل کرا، ماندگی فازی و همچنین موجب کاهش بازیابی فاز آلی از رافینت و الکترولیت می‌شود [۲۰]. بنابراین لازم است کلیه این عناصر قبل از ورود به الکترولیز از محلول خارج شوند. میزان مجاز عناصر مذکور در محلول ورودی به الکترووینینگ در جدول ۱ آورده شده است:

جامد ۲۰٪، ابعاد ذرات ۱۶۰ میکرون و زمان لیچینگ ۱ ساعت، علاوه بر روی مقادیر کمی منگنز و آهن نیز حل می‌شود. میزان غلظت عناصر موجود در محلول در جدول ۲ آمده است.

بر طبق گزارشات محققین، D2EHPA بهترین حلالی است که تاکنون برای فرآیند SX روی مورد استفاده قرار گرفته و در pH بین ۱ الی ۳ جهت استخراج روی از محلول به خوبی عمل می‌کند [۶، ۷، ۹].

از جمله خصوصیات مهم دیگر حلال آلی مذکور بازیابی آسان فلز از آن، جدایش آسان حلال آلی از محلول آبی، ایمنی و نگهداری آسان و پایداری شیمیایی و فیزیکی می‌باشد. از کرویزین (نفت سفید) به عنوان رقیق کننده مناسب جهت استخراج روی از محلول توسط D2EHPA استفاده شد.

جدول ۲: میزان غلظت عناصر موجود در محلول باردار

غلظت (ppm)	یون
۱۱۴۵۰	Zn
۲۲۰۰	Mn
۷۵۰	Fe
۶۲۷	Ba
۳۲	Cu
۳۱	Cd
۳/۴	Pb
۱/۶	Ag
۱/۸	Ni

۳-۲- تعیین غلظت حلال آلی در رقیق کننده و اثر pH محلول آبی

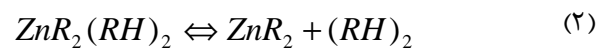
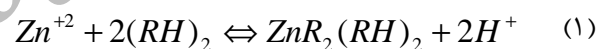
غلظت حلال آلی در رقیق کننده معمولاً کمتر از ۵ درصد و بیشتر از ۳۰ درصد حجمی در نظر گرفته نمی‌شود و این نسبت بستگی به قدرت جذب یون فلزی حلال آلی دارد [۱، ۸]. بدیهی است که افزایش غلظت حلال آلی در رقیق کننده با افزایش ضریب توزیع همراه خواهد بود. اما باید توجه داشت که قیمت نسبتاً گران حلال‌های آلی محدودیتی را برای استفاده از غلظت‌های بیشتر از ۳۰ درصد حجمی به وجود می‌آورد. اثر pH نیز بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد. بطور کلی در واکنش‌های جاننشینی که با آزاد شدن یون H^+ همراه است، افزایش pH (کاهش یون H^+) باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود [۳].

واکنش مذکور نسبتاً بالا بوده بطوریکه در کمتر از یک ساعت بیش از ۸۰ درصد از روی از فاز آبی به فاز آلی منتقل می‌شود [۹، ۸].

کشاورز علمداری و همکاران نیز از ایران مطالعاتی را بر روی قابلیت استخراج روی از محلول سولفاتی توسط D2EHPA انجام داده‌اند. در این تحقیق غلظت یون روی در محلول آبی ۱۰ گرم بر لیتر در نظر گرفته شده و محلول بوسیله حل نمودن سولفات روی در اسید سولفوریک تهیه شده است. گزارش آنها حاکی از آنست که در pH برابر با ۳ و غلظت ۳۰ درصد حلال آلی در رقیق کننده و دمای ۶۰ درجه می‌توان به استخراج ۸۰ درصد از یون روی از محلول آبی نائل آمد [۱۰].

نتایج ارائه شده در مقالات فوق بیانگر قابلیت استخراج مناسب این فلز توسط حلال‌های ذکر شده می‌باشد. مکانیزم عملکرد اکثر حلال‌های آلی و به طور کلی روش SX اکثراً شبیه به هم بوده و از قانون یکسانی پیروی می‌کنند.

معادله مکانیزم استخراج و شستشو برای سیستم $ZnSO_4/D2EHPA$ در رقیق کننده آلیفاتیک به صورت معادلات ۱ و ۲ می‌باشد:



که RH عامل آلی بوده که بوسیله یون H^+ مولکول آلی-فلزی ZnR_2 را می‌سازد. در معادله فوق R بنیان الکیل و به فرمول C_nH_{2n+1} می‌باشد. در معادلات فوق دو واکنش متوالی با دو کمپلکس روی در فاز ارگانیک پیش‌بینی شده است [۸].

در معادلات فوق فرض بر این است که واکنش Zn/D2EHPA در سطح مشترک دو مایع اتفاق افتاده و آب به فاز آلی منتقل نمی‌شود.

۳- مواد و روش‌های آزمایش

۳-۱- مواد

در این تحقیق از محلول حاصل از لیچینگ کانه سیلیکاته روی معدن سرب و روی مهدی آباد یزد به عنوان فاز آبی استفاده شد. غلظت اسید سولفوریک (عامل لیچینگ) در فاز آبی برابر با ۹۰ گرم بر لیتر بود و کانه سیلیکاتی روی در بخش شرقی معدن مهدی آباد یزد حاوی ۷ درصد روی، ۷/۵ درصد منگنز و حدود ۳۰ درصد آهن می‌باشد که در طی فرآیند لیچینگ با غلظت عامل لیچ (اسید سولفوریک) ۹۰ گرم بر لیتر، درصد

آلی به آبی (A/O) و یک نقطه از خط مذکور، نقطه X_0 (غلظت یون روی در فاز آبی در نقطه شروع) و Y_1 می‌باشد که از رابطه زیر به دست می‌آید. بنابراین خط اجرایی با مشخص شدن شیب و نقطه آن رسم می‌شود [۲، ۱].

$$y_1 = \frac{A}{O}(x_0 - x_n) + y_{n+1} \quad (1)$$

۳-۴- فرآیند شستشو

به منظور اطمینان از عدم انتقال یون‌های دیگر به الکترولیت نهایی، آزمایش‌های شستشوی فاز آلی باردار حاصل از آزمایش SX سه مرحله‌ای (نتایج جدول ۷) با غلظت یون روی ۷۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در یک مرحله با اسید سولفوریک با غلظت ۱۸۰ گرم بر لیتر (دو برابر غلظت فاز آبی در فرآیند استخراج) در $pH=1$ انجام شد. حجم فاز آلی باردار در این آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر و حجم الکترولیت جهت شستشو ۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. علت نسبت ۲ به ۱ حجم فاز آلی به الکترولیت افزایش میزان غلظت یون روی در الکترولیت بود.

۴- نتایج و بحث

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش‌های SX را برای تعیین غلظت بهینه D2EHPA و نیز pH بهینه با محاسبه درصد استخراج نشان می‌دهد. به منظور انتخابی بودن عملکرد حلال آلی در استخراج یون روی در غلظت‌های حداکثر D2EHPA یعنی در ۳۰ درصد حجمی که بیشترین احتمال جذب یون‌های دیگر نیز وجود دارد، غلظت‌های آهن و منگنز که مقادیر آن بسیار بیشتر از یون‌های مزاحم دیگر است اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول ۴ آمده است. میزان انتقال یون‌های آهن و منگنز با افزایش pH فاز آبی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. علت آنست که D2EHPA در pH های خاصی به صورت انتخابی یون فلزی مورد نظر را استخراج می‌کند که ممکن است در محدوده‌ای از pH یک یا چند یون باهم جذب شوند که در مورد یون‌های آهن و روی نیز این چنین است. این مشکل همانطور که در جدول ۸ نشان داده شده، در فرآیند شستشو قابل حل می‌باشد. این در حالی است که در مورد منگنز با افزایش مقدار pH به ۲/۵، درصد استخراج یون منگنز به صفر می‌رسد و این نشانگر آنست که یون منگنز در pH کمتر از ۲ به صورت جزئی به فاز آلی انتقال می‌یابد. به عبارتی دیگر حلال آلی در pH بیش از ۲/۵ قدرت جذب Mn را از دست می‌دهد.

با توجه به مطالب فوق، در نسبت حجمی ۱:۱ فاز آلی به فاز آبی، غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی حلال آلی در رقیق کننده در نظر گرفته شد و فرآیند استخراج در pH های ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ فاز آبی انجام شد. در این آزمایش‌ها حجم هر دو فاز ۱۰۰ میلی‌لیتر و در همه آزمایش‌ها ثابت نگه داشته شد. دمای آزمایش‌ها دمای محیط بوده و زمان اختلاط فاز آبی و آلی ۴۰ دقیقه الی یک ساعت در نظر گرفته شد که عمل اختلاط توسط همزن مغناطیسی انجام گردید.

۳-۳- رسم ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیپ تیل

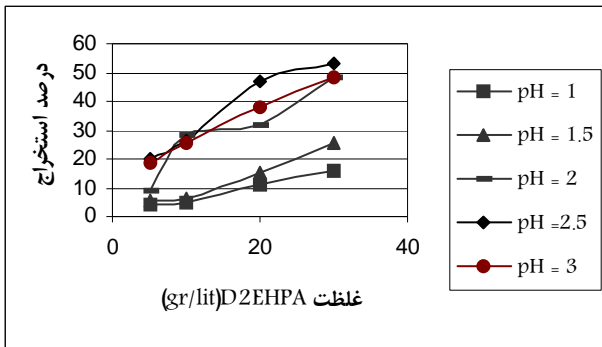
با رسم منحنی‌های ایزوترم استخراج و دیاگرام مک کیپ تیل می‌توان تعداد مراحل استخراج لازم را در یک فرآیند استخراج با حلال مشخص کرد. منحنی ایزوترم استخراج، بیشترین مقدار فلز که از محلول آبی در اثر در تماس قرار دادن نسبت‌های مختلف فاز آلی به آبی قابل استحصال است، مشخص می‌کند. برای رسم این منحنی، فاز آلی با فاز آبی باردار به نسبت‌های مختلف فاز آلی به آبی در دمای ثابت با هم مخلوط می‌شوند. بعد از تعادل، این دو فاز از هم جدا شده و فلز مورد نظر هر دو فاز اندازه‌گیری می‌شود. اعداد بدست آمده از فاز آبی و آلی به ترتیب روی محورهای افقی و قائم نشان داده می‌شود.

از جمله پارامترهایی که روی منحنی ایزوترم استخراج اثر می‌گذارد، pH و غلظت روی در محلول آبی باردار و همچنین غلظت ماده استخراج کننده در فاز آلی می‌باشد. معمولاً هر چه میزان غلظت ماده استخراج کننده بیشتر باشد استخراج فلز بیشتر خواهد بود. البته این افزایش پس از رسیدن به یک حد مشخص تاثیر خود را بر میزان استخراج فلز از فاز آبی از دست می‌دهد [۱۱].

به منظور رسم این منحنی فرآیند استخراج در pH بهینه برابر با ۲/۵ که بیشترین میزان بازیابی را در برداشت و نیز در غلظت ۲۰ درصد D2EHPA در رقیق کننده، آزمایش‌ها در پنج نسبت فاز آلی به آبی به ترتیب برابر با ۱:۱، ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۲۰ انجام شد. حجم فاز آبی در تمام آزمایش‌ها ثابت و برابر با ۵۰ میلی‌لیتر و فاز آلی متغیر در نظر گرفته شد. زمان اختلاط در تمام آزمایش‌ها برابر با ۴۰ دقیقه بود.

برای رسم دیاگرام مک کیپ تیل از منحنی ایزوترم استخراج و یک خط عملیاتی یا اجرایی استفاده می‌شود که رسم منحنی ایزوترم استخراج توضیح داده شد. برای رسم خط اجرایی از یک نقطه و شیب آن استفاده می‌شود. شیب خط اجرایی نسبت فاز

بیشترین میزان درصد استخراج روی در $pH = 2/5$ و غلظت ۳۰ درصد حلال آلی اتفاق افتاده که برابر با ۵۳ درصد است. در pH کمتر از ۱/۵ و غلظت کمتر از ۲۰ درصد حلال آلی درصد استخراج پایین بوده و نتیجه خوبی در بر نداشت.



شکل ۱: میزان درصد استخراج روی در pH و غلظت‌های مختلف حلال آلی

دلیل کم بودن مقادیر استخراج روی در pH های پایین توسط حلال آلی D2EHPA را می‌توان بالا بودن غلظت اسید سولفوریک در فرآیند لیچینگ دانست. چرا که در این حالت مقدار H^+ موجود در محیط آبی بالا بوده و لذا H^+ بایون روی در جذب توسط حلال آلی رقابت می‌کند [۱].

ایزوترم استخراج: همانطور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود با افزایش میزان نسبت حجمی فاز آلی به آبی، غلظت روی در فاز آبی کاهش می‌یابد و این به دلیل افزایش میزان حلال آلی در محیط می‌باشد. در شکل ۲ ایزوترم استخراج بر اساس مقادیر جدول ۵ رسم شده و در شکل ۳ دیاگرام مک کیب تیل از روی منحنی استخراج رسم گردیده است. با استفاده از رابطه ۱ و تعیین نسبت فاز آلی به آبی (A/O) برابر با ۱، با فرض انتقال کامل یون از فاز آبی به آلی $X_n = 0$ خواهد شد. حلال آلی نیز در شروع فرآیند استخراج Y_{n+1} است که صفر در نظر گرفته می‌شود. بنابراین مقدار Y_1 به دست آمده و در نتیجه یک نقطه و شیب خط جهت رسم خط عملیاتی به دست می‌آید.

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمایشات SX و غلظت‌های مختلف حلال آلی (با نسبت ۱ A/O)

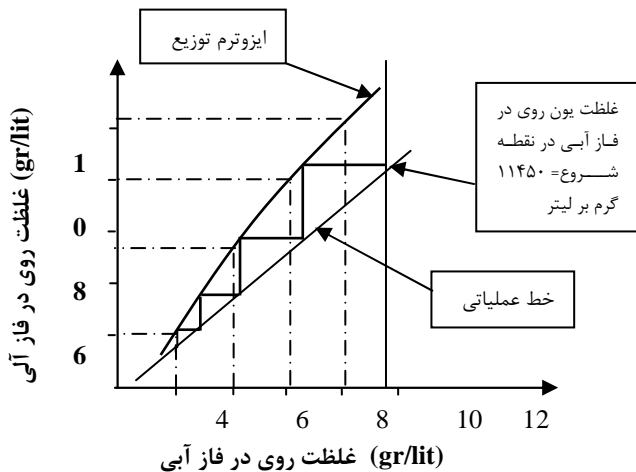
غلظت حلال آلی	pH	غلظت روی در فاز آبی بعد از استخراج (ppm)	استخراج روی (%)
۵	۱	۱۱۰۰۵	۳/۸
۱۰	۱	۱۰۸۸۴	۴/۸
۲۰	۱	۱۰۳۷۰	۱۱/۳
۳۰	۱	۹۶۰۰	۱۶/۱
۵	۱/۵	۱۰۸۵۰	۵/۲
۱۰	۱/۵	۱۰۶۶۸	۶/۴
۲۰	۱/۵	۹۶۵۰	۱۵/۵
۳۰	۱/۵	۸۴۸۵	۲۵/۸
۵	۲	۱۰۴۹۰	۹/۱
۱۰	۲	۸۲۱۰	۲۸
۲۰	۲	۷۷۳۳	۳۲
۳۰	۲	۵۸۸۵	۴۸/۵
۵	۲/۵	۹۱۵۰	۲۰
۱۰	۲/۵	۸۴۵۰	۲۶/۲
۲۰	۲/۵	۶۱۰۵	۴۶/۷
۳۰	۲/۵	۵۳۸۰	۵۳/۱
۵	۳	۹۳۵۰	۱۸/۳
۱۰	۳	۸۵۶۰	۲۵/۲
۲۰	۳	۷۲۱۰	۳۷/۸
۳۰	۳	۵۸۸۰	۴۸/۶

شکل ۱ درصد استخراج یون روی را از محلول آبی در pH های مختلف و در غلظت‌های ۵ تا ۳۰ درصد حجمی حلال آلی در رقیق کننده را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش pH و غلظت D2EHPA در کروزمین از ۵ درصد به ۳۰ درصد حجمی، میزان درصد استخراج روی از محلول آبی افزایش یافته و به بیش از ۵۰ درصد می‌رسد.

جدول ۴: تعیین غلظت آهن و منگنز در محلول آبی پس از عمل SX

غلظت حلال آلی	pH	غلظت آهن (ppm)	غلظت منگنز (ppm)	درصد استخراج آهن (%)	درصد استخراج منگنز (%)
۳۰	۱	۶۶۰	۲۰۲۰	۱۲	۸/۱
۳۰	۱/۵	۶۵۰	۱۹۸۰	۸/۴	۴/۳
۳۰	۲	۴۰۵	۲۰۶۰	۳۶/۷	۱/۹
۳۰	۲/۵	۲۰۴	۱۶۸۰	۶۶	tr
۳۰	۳	۲۱۰	۱۶۳۰	۶۵	tr

۱۰۰ میلی لیتر فاز آبی بود. مشاهده می شود که میزان غلظت روی باقیمانده در محلول آبی بعد از چهار مرحله استخراج با مقدار پیش بینی شده آن در دیاگرام مک کیب تیل تقریباً یکسان است.



شکل ۳: دیاگرام مک کیب تیل با مشخصات رسم آن

با توجه به درصد استخراج روی در جدول ۶ مشاهده می شود که پس از چهار مرحله، در حدود یک سوم از یون های روی در فاز آبی باقی می ماند.

جدول ۶: نتایج آزمایش استخراج چهار مرحله ای

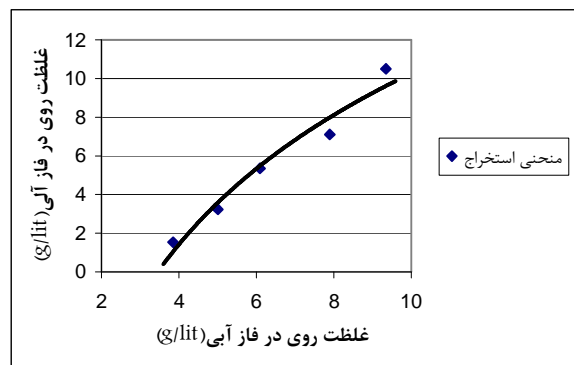
غلظت یون روی	قبل از SX (ppm)	بعد از SX (ppm)	درصد استخراج (%)
روی	۱۲۷۱۰	۴۵۸۳	۶۴
آهن	۴۶۶	۲۷۵	۴۰/۹
منگنز	۱۵۵۳	۱۵۱۵	۲/۴

بنابراین تصمیم گرفته شد میزان غلظت حلال آلی در رقیق کننده از ۲۰٪ به ۳۰٪ افزایش داده شود. حجم فاز آبی ۱۰۰ میلی لیتر با $pH = 2/5$ و حجم فاز آلی در هر مرحله ۵۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. برای ثابت ماندن میزان مصرفی سه مرحله استخراج در نظر گرفته شد که در مجموع ۴۵ میلی لیتر حلال آلی در سه مرحله استفاده شد که نتایج حاصل از این آزمایش در جدول ۷ آمده است.

بر طبق این منحنی، مشخص است که چهار مرحله استخراج جهت رسیدن به حداکثر استخراج یون روی لازم می باشد. پس از رسم دیاگرام مک کیب تیل و مشخص شدن چهار مرحله استخراج، آزمایش های استخراج انجام شد. بر اساس آزمایش های مقدماتی برای تعیین زمان اختلاط دو فاز و نسبت فاز آلی به آبی، در آزمایش ها زمان لازم جهت اختلاط دو فاز ۳۰ دقیقه برای هر مرحله در نظر گرفته شد. در هر مرحله ۱۰۰ میلی لیتر از فاز آبی و ۵۰ میلی لیتر از فاز آلی و با ۲۰ درصد غلظت حلال آلی D2EHPA در $pH = 2/5$ استفاده شد.

جدول ۵: نتایج مربوط به آزمایش منحنی استخراج

غلظت روی در فاز آبی (ppm)	غلظت روی در فاز آبی (ppm)	نسبت حجمی آلی به آبی
۹۰۱۰	۹۷۵۰	۰/۲ به ۱
۷۱۱۰	۷۸۹۵	۰/۵ به ۱
۵۳۵۰	۶۱۰۰	۱ به ۱
۳۲۲۰	۵۰۱۰	۲ به ۱
۱۵۲۰	۲۸۵۰	۵ به ۱



شکل ۲: ایزوترم استخراج روی توسط حلال آلی D2EHPA

علت انتخاب غلظت ۲۰ درصد حلال آلی در $pH = 2/5$ درصد استخراج بیش از ۴۷ درصد روی در حداقل میزان غلظت حلال آلی است (جدول ۳). همچنین افزایش نسبت A/O در فرآیند استخراج باعث افزایش غلظت یون روی در فاز آلی و نهایتاً در الکترولیت می شود. این افزایش محدودیت داشته و بر اساس آزمایش های اولیه، مشخص شده که افزایش بی رویه این نسبت موجب کاهش قدرت جذب حلال آلی می شود. نتایج استخراج چهار مرحله ای در جدول ۶ آورده شده است. مقدار کل حلال آلی مصرف شده در چهار مرحله، ۴۰ میلی لیتر به ازای

جدول ۷: نتایج آزمایش استخراج سه مرحله‌ای

غلظت یون	قبل از SX (ppm)	بعد از SX (ppm)	درصد استخراج (%)
روی	۱۲۷۱۰	۱۷۱۵	۸۶/۷
آهن	۴۶۶	۱۶۳	۶۵
منگنز	۱۵۵۳	۱۴۴۳	۷

با توجه به اینکه منحنی استخراج و دیاگرام مک کیب تیل که برحسب غلظت ۲۰ درصد حلال آلی رسم شد، چهار مرحله استخراج را تعیین نمود. اما نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد که استفاده از غلظت ۳۰٪ حلال آلی در فاز آلی با سه مرحله استخراج می‌توان حدود ۸۷ درصد از یون روی موجود در فاز آبی را توسط فاز آلی استخراج کرد و این یک نتیجه مطلوب است که برای جلوگیری از مصرف بیشتر حلال آلی نیازی به مرحله چهارم استخراج نیست. این نکته حایز اهمیت است که میزان کل D2EHPA مصرفی در آزمایش چهار مرحله‌ای و سه مرحله‌ای به ترتیب ۴۰ و ۴۵ میلی‌لیتر بود. در حالی که درصد استخراج از ۶۴ درصد در آزمایش اول به حدود ۸۷ درصد در آزمایش دوم رسیده است. بنابراین با مقدار تقریباً مساوی حجم فاز آلی و به‌خصوص حلال آلی مصرفی و نیز با حذف یک مرحله استخراج و در عوض افزایش غلظت حلال آلی در هر مرحله می‌توان به نتایج بهتری دست یافت. با توجه به حجم ۱/۵ برابر فاز آلی نسبت به فاز آبی، مقدار غلظت یون روی در فاز آلی ۷۴۰۰ میلی‌گرم بر واحد لیتر خواهد شد. مرحله شستشو: پس از انجام فرآیند شستشوی فاز آلی توسط محلول آبی تازه، میزان غلظت یون‌های موجود در الکترولیت حاصل از شستشوی فاز آلی باردار اندازه‌گیری شد که نتایج در جدول ۸ نشان داده شده است

با مقایسه جدول ۸ و جدول ۱ مشاهده می‌شود که محلول حاصل از شستشو محدوده مجاز عناصر مزاحم را در بر داشته و برای فرآیند الکترووینینگ مناسب می‌باشد. از طرف دیگر مشخص می‌شود که فرآیند شستشو بسیار انتخابی عمل کرده و در برابر جذب و انتقال یون‌های به غیر از روی و مقداری آهن به محلول الکترولیت به خوبی عمل کرده است. در فرآیند شستشو نیز تنها یون روی به فاز آلی منتقل شده و یون‌های آهن واکنش داده با حلال آلی به سهولت از حلال مذکور جدا شده و در فرآیند شستشو در داخل فاز آلی می‌مانند.

۵- نتیجه گیری

در فرآیند تصفیه محلول حاصل از لیچینگ به روش استخراج با حلال آلی (SX) از D2EHPA به عنوان حلال آلی، کروژین یا نفت سفید به عنوان رقیق کننده و سود به عنوان تنظیم کننده pH محلول آبی استفاده شد. غلظت حلال آلی در رقیق کننده برابر با ۳۰ درصد، pH بهینه محلول آبی برابر با ۲/۵، تعداد مراحل استخراج سه مرحله و نسبت حجمی فاز آبی به آلی در هر مرحله ۲ به ۱ در نظر گرفته شد. بازیابی فرآیند استخراج در حالت بهینه ۸۷ درصد است که طی سه مرحله استخراج به دست می‌آید. بازیابی مرحله شستشو نیز ۹۵ درصد اندازه‌گیری شد میزان انتقال یون آهن و منگنز به فاز آلی در فرآیند استخراج و نهایتاً شستشو کم بوده و در نتیجه الکترولیت نهایی حاصل از شستشوی فاز آلی باردار برای الکترووینینگ مناسب بوده و با آنالیز عنصری آن مشخص شد که محدوده مجاز عناصر مزاحم در آن رعایت شده است.

جدول ۸: میزان غلظت یون‌های موجود در الکترولیت نهایی حاصل از شستشوی فاز آلی

یون	روی	آهن	منگنز	مس	کادمیوم	نیکل	سرب	کبالت	باریم
غلظت gr/lit	۱۵	۰/۰۰۹۴	۰/۱۵۴	۰/۰۰۱	tr	tr	tr	tr	۰/۱

- [6] Zielinski M.; 1998; "*Precipitation-stripping process for heavy metals*"; Hydrometallurgy, Vol. 48, pp. 253-263.
- [7] Owusu G.; 1998; "*Selective extraction of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni Sulphate Solution*"; Hydrometallurgy, Vol. 47, pp. 205-215.
- [8] Mansur M.B., Morais B.S.; 2004; "*Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptan*", Hydrometallurgy, Vol. 74, pp.11-18.
- [9] Mansur M.B. and et al; 2002; "*Kinetic analysis of the reactive liquid- liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptan*"; Hydrometallurgy, Vol. 63, pp. 107-116.
- [۱۰] کشاورز علمداری، اسکندر و دیگران؛ ۱۳۷۹؛ "استخراج حلالی روی از محیط آبی اسید سولفوریک توسط حلالهای ارگانوفسفریک؛ چهارمین کنگره سالانه مهندسین متالورژی ایران.
- [11] Barid, Lo.T., Hanson M.E; 1983; "Handbook of solvent extraction"; GSA,

۶-تشریح و قدردانی

از آقایان مهندس قربانی و مهندس آزاد شده مسئولین محترم آزمایشگاه کانه‌آرایی دانشگاه تهران و دانشگاه یزد که شرایط را جهت انجام آزمایش‌ها به نحو مطلوبی فراهم و همکاری لازم مبذول نمودند، سپاسگزاری می‌شود.

۷-منابع

- [۱] وقار، رامز؛ ۱۳۷۸؛ "هیدرومتالورژی"، انتشارات شرکت ملی مس ایران.
- [۲] قاسم زاده، رضا؛ ۱۳۷۷؛ "استخراج فلزات (پیرو، هیدرو و الکترومتالورژی)"; انتشارات دانشگاه علم و صنعت.
- [۳] آقازاده، والح؛ ۱۳۸۲؛ "لیچینگ کانسنگ اکسیده مس سونگون"، پایان نامه کارشناسی ارشد.
- [4] Dalton, Raymond; 1998; "*ACORGA ZNX50 – A Novel reagent for the selective solvent Extraction of Zinc from Aqueous chloride Solutions*"; Hydrometallurgy, Vol. 30, pp. 385-400.
- [5] Cote. G and et all; 2000; "*A study of the kinetics of zinc stripping for the system Zn/H₂SO₄/D2EHPA/n-heptan*"; Hydrometallurgy, Vol. 50, pp. 125-141.

- 1 - Solvent Extraction (SX)
 2 - Raymond
 3 - Dalton
 4 - Cote
 5 - Zielinski
 6 - Owusu
 7 - mansur
 8 - morais