

# مقایسه استخراج و استریپ آهن توسط D2EHPA در دو محیط سولفاتی و کلریدی

علی فلاخ پور<sup>v</sup>؛ اسکندر کشاورز علمداری<sup>ii,iii,iv</sup>؛ بهرام رضایی<sup>v</sup>، کامران نظری<sup>v</sup>

چکیده

اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH، دما، غلظت استخراج کننده و اثر حلال (TBP) در دو محیط سولفاتی و کلریدی برروی استخراج آهن (II) توسط حلال (II) توسط حلال (D2EHPA) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از غلظت استخراج کننده نشان داد که حلال آلتی با غلظت‌های مساوی و کمتر از ۲۰٪ حجمی D2EHPA در محیط سولفاتی آهن را در pHهای بالاتری نسبت به محیط کلریدی استخراج می‌کند. این در حالیست که در غلظت‌های بالاتر از ۲۰٪ حجمی D2EHPA این شرایط عکس می‌شود. از طرف دیگر با افزایش غلظت استخراج کننده، منحنی استخراج آهن به سمت چپ جابجا می‌شود. افزایش دما تاثیری بر روی استخراج آهن در محیط کلریدی نداشته ولی در محیط سولفاتی باعث افزایش استخراج آهن می‌شود. علاوه بر این استخراج آهن در محیط سولفاتی گرم‌گیرتر از محیط کلریدی است. بررسی‌های انجام شده برروی اثر TBP نشان می‌دهد که افزایش غلظت TBP تا ۱۰٪ حجمی مقابله pH<sub>0.5</sub> استخراج آهن را به اندازه ۰.۲ تا ۰.۳ واحد pH تغییر می‌دهد. بنابراین استفاده از غلظت‌های مساوی و یا کمتر از ۲۰٪ حجمی D2EHPA به اضافه ۵-۱۰٪ حجمی TBP در محیط سولفاتی می‌تواند آهن را در pHهای بالاتر استخراج کرده و به دنبال آن استریپ آهن با استفاده از اسید ضعیفتری صورت پذیرد.

کلمات کلیدی: آهن (II)، استخراج، استریپ، TBP، D2EHPA، هم افزائی

## Comparing Of Extraction and Stripping Of Iron with D2EHPA at Sulfate and Chloride Media

A.fallahpour; E.Keshavarz Alamdari; B.Rezaiee; K.Nazari

### ABSTRACT

In this work, extraction of Fe (II) by bis-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) and effect of parameters such as pH, temperature, concentration of D2EHPA and TBP are investigated. Based on the experimental results, iron is extracted in higher pH, using equal to or less than 20% Vol D2EHPA in sulfate media. While, using more than 20% Vol D2EHPA in chloride media, iron is extracted in lower pH. Moreover, iron extraction curves shift to the left by increasing of D2EHPA concentration. In addition, increasing of the temperature, in chloride media, leaves the iron extraction curves without any change and brings about shift to the left when iron is extracted in sulfate media. In addition, extraction of iron is exothermic in both media. Furthermore, increasing of TBP up to 10Vol% lead iron extraction curves shift to the right about 0.2-0.3 of pH unit. Therefore, iron may be extracted at high pH ranges if conditions such as 20% Vol D2EHPA or less plus 5-10% Vol TBP in media sulfate are chosen. Consequently, iron can be stripped easier, using low concentrated acid.

### KEYWORDS

Fe (II), Extraction, Strip, D2EHPA, TBP, synergism

<sup>i</sup> فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>ii</sup> دانشیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر alamdar@aut.ac.ir

<sup>iii</sup> دانشیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، صندوق پستی ۱۴۱۵۵-۴۷۷، تهران

<sup>iv</sup> استاد دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>v</sup> استادیار سازمان انرژی اتمی ایران

## ۱- مقدمه

تصفیه، بازیابی حلال آلی از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از عمومی ترین حلال‌های مورد استفاده در استخراج حلالی، D2EHPA است. این حلال علاوه بر استخراج روی، آهن (II) را نیز استخراج می‌کند ولی در فرایند عاریسازی (Stripping) این ترکیب به راحتی استریپ نمی‌شود. از این‌رو مطالعات زیادی بر روی استریپ آهن (II) انجام پذیرفته است تا شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی استریپ آهن بدست آید.<sup>[۴]</sup> استریپ آهن (II) با استفاده از محلول اسید کلریدریک با افزایش غلظت اسید افزایش می‌یابد اما استفاده از محلول اسیدی غلیظ مانند ۶ مولار باعث تجزیه فاز آلی می‌شود. علاوه بر این اگر آهن در H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> پایین استخراج شود با استفاده از غلظت بالای اسید سولفوریک نمی‌توان آهن را از D2EHPA استریپ کرد.<sup>[۴]</sup> در مقایسه با اسید سولفوریک برای استریپ آهن، اسید نیتریک، اسیدی با بازدهی کم می‌باشد. این امر با قابلیت ضعیف آهن II برای تشکیل کمپلکس در فاز آبی با یون نیترات توجیه‌پذیر است.

مشکل بعدی فرایند بازیافت حلال آلی توسط اسید کلریدریک و جداسازی آهن از محلول‌های عمدتاً غلیظ این اسید می‌باشد. برای بازیابی اسید کلریدریک حاوی آهن مطالعات گسترده‌ای انجام شده است. برای استخراج آهن از محلول اسیدی از حلال‌های آلی MIBK [۵]، سیانکس (Cyanex ۹۲۲) (Tri Alkyl Phosphine Oxide (TRPO))<sup>[۶]</sup> مخلوطی از چهار الکیل و حلال (Tri Octyl Phosphine Oxide) TOPO<sup>[۷]</sup> استفاده می‌شود. چندی است که سیانکس ۹۲۲ به عنوان پتانسیلی برای استخراج عناظر سه ظرفیتی مانند لاتانیدها پیشنهاد شده است.<sup>[۶]</sup> بنابراین استخراج و استریپ آهن (III) (معمولًا بخشی از آهن در محلول بصورت سه ظرفیتی است) را نیز از محلول آبی حاوی اسید کلریدریک با استفاده از سیانکس ۹۲۲ به عنوان حلال آلی از اهمیت بسیاری برخوردار است.<sup>[۶]</sup>

استریپ آهن از حلال‌های آلی اسید کربوکسیلیک در اتوکلاو با دمای ۴۲۳-۴۷۳ کلوین نیز مورد تحقیق قرار گرفته است. به همین ترتیب امکان استریپ آهن دو ظرفیتی از حلال آلی D2EHPA با احیاء این ترکیب از فاز آلی با استفاده از احیاء کننده گازی یا آبی بررسی شده است. در این روش احیاء آهن با استفاده از SO<sub>2</sub> یا H<sub>2</sub> در اتوکلاو بررسی شده است.<sup>[۲]</sup> برای دسترسی به نتایج بهتر در روند جداسازی، می‌توان از ویژگی‌های هم افزائی (Synergistic effect) حلال‌ها استفاده کرد. استخراج آهن (II) با استفاده از مخلوط حلال‌های آمینه و PCA88 حلال‌های گروه فسفریک همانند D2EHPA و Di-2-Ethyl Hexyl Phosphonic Acid (Di-2-Ethyl Hexyl Phosphonic Acid) مورد بررسی قرار

آهن اصلی ترین و مهمترین ناخالصی است که به صورت عمده به همراه مواد معدنی و همچنین کنسانتره تهیه شده از این مواد وجود دارد. این ناخالصی معمولاً در طی فرایند لیچینگ در محلول پذست آمده حل شده و مشکلاتی را در طول فرایند تصفیه و احیاء ایجاد می‌کند. پس از عملیات لیچینگ به منظور جداسازی اجزاء با ارزش حل شده در محلول از روش‌های متعددی استفاده می‌شود. روش استخراج حلالی یکی از پرکاربردترین فرایندهای بکارگرفته شده برای خالص سازی و بازیابی مواد با ارزش از محلول‌های آبی است.

حضور آهن در بیشتر محلول‌های حاصل از لیچینگ کانی‌های مختلف به عنوان کانی مزاحم به اثبات رسیده است. یکی از دشواری‌های فرایند تغییض و جدا سازی کانی با ارزش، خارج کردن آهن از محلول لیچینگ می‌باشد. در طول استفاده از روش استخراج حلالی به عنوان روش جداسازی کانی با ارزش از محلول حاصل از لیچینگ، حذف آهن یکی از پیچیدگی‌هایی است که همواره در عملیات استخراج حلالی با آن مواجه است. لذا شناخت ویژگی‌های آهن در استخراج و استریپ نقش اساسی در این راستا ایفا می‌کنند.

به عنوان مثال، مقداری ایندیوم به عنوان فلز همراه (Trace element) در مواد معدنی حاوی فلزات روی (برنزیل و ایران) یا آلومینیوم یافت می‌شود. بنابراین بازیابی این فلز از پسماند باقیمانده از فرایندهای استخراج روی و آلومینیوم که حاوی مقادیر قابل توجهی آهن، به عنوان عنصر مزاحم، می‌باشد از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.<sup>[۱]</sup> همچنین در محلول لیچینگ ایلمنیت، اکسید آهن به عنوان ناخالصی محسوب می‌شود. در نتیجه، در بازیابی هیدرومتوالورژیکی تیتانیوم از محلول لیچینگ ایلمنیت، مراحل اجرایی شامل جداسازی آهن و تیتانیوم می‌باشد.<sup>[۲]</sup>

غلظت بیش از اندازه آهن در محلول آلی، باعث مسموم شدن فاز آلی شده و ادامه استفاده از فاز آلی را غیرممکن می‌کند. بنابر این حذف آهن از حلال آلی که به دلیل استخراج آهن به صورت یک طرفه در فاز آلی باعث بالا رفتن غلظت آهن شده و در عمل ظرفیت استخراج فلز را کم می‌کند (به این حلال اصطلاحاً حل مسموم گفته می‌شود)، نقش مهمی را در ملاحظات اقتصادی روش‌های هیدرومتوالورژیکی بازیابی فلزات ایفا می‌کند.<sup>[۳]</sup> از این‌رو هدف اصلی این کار تحقیقاتی بررسی پارامترهای مختلف در جهت بهبود شرایط استریپ آهن از حلال آلی بدون مسموم شدن فاز آلی می‌باشد. با توجه به انتخاب روش استخراج حلالی به عنوان روش

D2EHPA برای استخراج فلزات پایه (Basic metals) و همچنین وجود آهن به عنوان ناخالصی ناخواسته که در شرایط استخراج فلزات پایه دارای انتخاب پذیری بالاتری نسبت به این فلزات می‌باشد، مسئله استخراج و استریپ آهن در محیط‌های واسط مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این با توجه به کاربرد حلال آلی TBP به عنوان بهبود دهنده و حلالی با خاصیت هم افزائی تاثیر این حلال بر روی استخراج و استریپ آهن در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

در این بررسی محلول‌های آبی محتوی آهن(II) از انحلال سولفات آهن(II) ۷ آبه ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ساخت شرکت Panreact و یا کلرید آهن(II) ۴ آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ساخت شرکت مرک تهیه شدند. برای تنظیم pH از محلول اسید سولفوریک ۹۸٪ و یا اسید کلریدریک ۲۵٪ و آمونیاک ۲۵٪ آزمایشگاهی ساخت شرکت شیمیابی دارویی باران استفاده شد. آنالیز آهن(II) در محلول‌های آبی به روش تیتراسیون از پرمنگات پتابسیم ساخت شرکت Panreact استفاده گردید. از DEHPA ساخت شرکت Sandong چین به عنوان استخراج کننده آلی، TBP به عنوان عامل هم افزائی ساخت شرکت Fluka سوئیس و کروزن (پالایشگاه تهران) به عنوان رقیق شده جهت استخراج استفاده شد.

### ۲-۲- روش انعام آزمایش

پس از تهیه نمونه‌های آهن با غلظت ۵g/L و فاز آلی با غلظت‌های D2EHPA بین ۵ تا ۴۰ درصد حجمی همراه با TBP در غلظت‌های ۰ تا ۱۰ درصد حجمی، فاز آلی با فاز آبی در نسبت‌های حجمی یکسان به مدت زمان ۶۰ دقیقه در تماس قرار داده شدند.

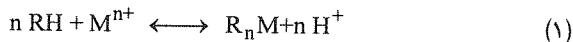
فازهای آبی و آلی بعداز رسیدن به تعادل توسط قیف دکانتور مورد جداسازی قرار گرفتند. سپس غلظت آهن در فاز آبی و همچنین pH تعادلی اندازه گیری شدند. برای اندازه گیری pH از یک دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متل استفاده شد. تمام آزمایشات در سه دمای ۲۸، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شد و برای کنترل درجه حرارت از یک حمام بن ماری با دقت دمایی  $\pm 1^\circ\text{C}$  سانتیگراد استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

گرفته است. این پدیده باعث افزایش نرخ استخراج و استریپ می‌شود. هم افزائی محلوط‌های TBP و M2EHPA یا MIBK مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.<sup>[۵]</sup>

M2EHPA سنیتیک استریپ  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$  با استفاده از تکنیک قطره برای حل D2EHPA بررسی شده است.<sup>[۳]</sup> با مطالعات انجام شده معلوم شد که موازنی و نرخ استریپ وابسته به میزان اجزاء متفاوت کمپلکس  $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$  در فاز آبی است. نسبت اجزاء کمپلکس  $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$  وابسته به غلظت یون  $\text{Cl}^-$  و یا  $[\text{Na}^+, \text{H}^+], \text{Cl}^-$  در فاز  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Cl}^-$  آبی است. تمام چهار جزء  $\text{Fe}^{3+}$  در بیشتر مواد بررسی شده مشخص گردیده است که ضریب توزیع با افزایش غلظت اولیه  $\text{Fe}^{3+}$  در فاز آبی، کاهش پیدا می‌کند. این تفاوت در محدوده غلظت‌های بالای  $\text{Fe}^{3+}$  بیشتر از محدوده غلظت پایین است. نتیجه مشابهی برای استخراج آهن با D2EHPA از محلول آبی حاوی یون‌های سولفات بدست آمده است.<sup>[۳]</sup>

نوع استخراج کننده استفاده شده به خصوصیات فرایند بستگی دارد. استخراج حلالی یک فرایند تعادلی است. واکنشی که معمولاً برای استخراج کننده تک ظرفیتی با فاز  $n$  ظرفیتی در نظر گرفته شده است به صورت واکنش شماره (۱) است:



در این واکنش که RH استخراج کننده،  $\text{M}^{n+}$  یون فلز استخراج شونده  $\text{R}_n\text{M}$  کمپلکس فلز حاصل از استخراج و  $\text{H}^+$  پروتون آزاد شده توسط استخراج کننده است. در این رابطه ثابت تعادل به صورت:

$$K = \frac{[\text{R}_n\text{M}] [\text{H}^+]^n}{[\text{RH}]^n [\text{M}^{n+}]} = \frac{D [\text{H}^+]^n}{[\text{RH}]^n} \quad (2)$$

با گرفتن لگاریتم از رابطه (۲) و جایگزین کردن تعریف اسیدیتیه و علم به اینکه K تابعی از دما است، با جایگزین کردن مقدار انرژی آزاد ظاهری معادل با این مقدار رابطه (۳) بدست می‌آید:

$$\log D = \frac{\Delta H_{app}}{2.3RT} + \frac{\Delta S_{app}}{2.3R} + n \text{pH} + n \log [\text{RH}_n] \quad (3)$$

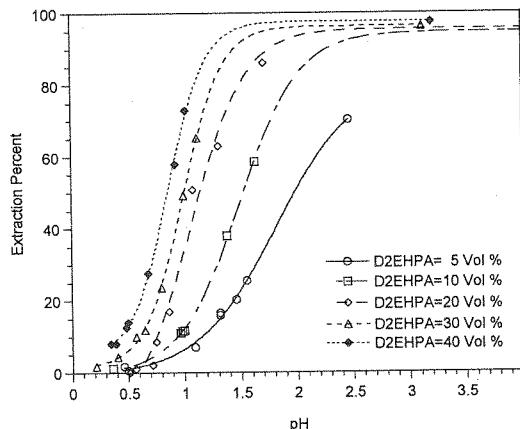
که در آن D ضریب توزیع،  $\Delta H_{app}$  تغییرات انتالپی، R ثابت عمومی گازها،  $\Delta S_{app}$  تغییرات انتروپی، [RH] غلظت استخراج کننده و pH اسیدیتیه محلول آبی است.<sup>[۶]-[۷]</sup> عواملی مانند دما، نسبت فازها، غلظت استخراج کننده، نوع رقیق کننده، pH و نوع فلز استخراج شونده بر میزان استخراج موثرند.

در این مقاله با توجه به اهمیت استفاده از حل آلی

کننده نمودارهای استخراج آهن به سمت چپ انتقال پیدا می‌کنند. بنابراین با افزایش غلظت استخراج کننده D2EHPA مقادیر pH<sub>0.5</sub> کاهش می‌یابد. مقادیر حاصل از pH<sub>0.5</sub> در جدول ۱ درج شده است. بر اساس نتایج جدول ۱ آهن در محیط سولفاتی و در غلظت‌های پایین‌تر از ۲۰٪ حجمی استخراج کننده، در میزان pH بالاتری نسبت به محیط کلریدی استخراج می‌شود. اما در غلظت‌های بالای ۲۰٪ حجمی این شرایط بر عکس می‌شود. بنابراین انتخاب بهترین شرایط غلظت استخراج کننده D2EHPA بستگی به دیگر پارامترها دارد.

### ۳-۱- بررسی تأثیر غلظت استخراج کننده در محیط سولفاتی و کلریدی

یکی از عوامل تأثیر گذار بر روند استخراج و استریپ، دما می‌باشد. از آنجائیکه آهن یکی از عناصر مزاحم در صنعت استخراج حلالی است که در مقادیر pH پایین استخراج می‌شود، در این تحقیق سعی شده است فاکتورهایی مورد بررسی



شکل ۲. تغییرات درصد استخراج آهن نسبت به pH در محیط کلریدی در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد حجمی حلآلی D2EHPA

جدول ۱ مقایسه مقادیر pH<sub>0.5</sub> در دو محیط سولفاتی و کلریدی در غلظت‌های مختلف D2EHPA

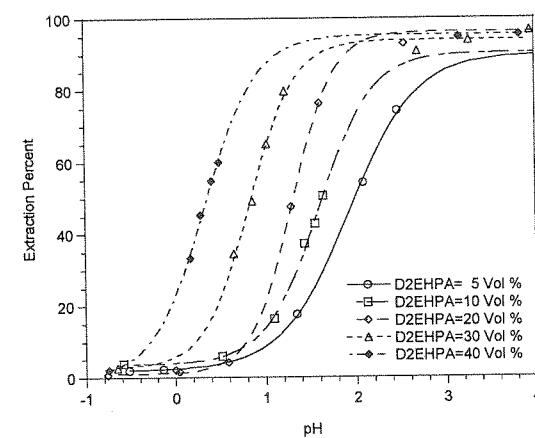
D2EHPA%	pH <sub>0.5(Cl)</sub>	pH <sub>0.5(SO<sub>4</sub>)</sub>	ΔpH <sub>0.5</sub>
5.00	1.98	1.99	0.01
10.00	1.52	1.63	0.11
20.00	1.14	1.31	0.17
30.00	0.98	0.85	-0.12
40.00	0.84	0.36	-0.48

قرار گیرد که استریپ آهن آسان‌تر صورت گیرد. شکل ۳ استخراج آهن را نسبت به pH در دمای متفاوت نشان می‌دهد.

### ۳-۲- بررسی تأثیر غلظت استخراج کننده در محیط سولفاتی و کلریدی

حلآل آلی D2EHPA یک استخراج کننده اسیدی است. بنابراین با افزایش میزان pH مقدار استخراج افزایش می‌یابد. همچنین مطابق با رابطه ۳ یکی از عوامل تأثیر گذار در استخراج غلظت استخراج کننده است. بنابراین با افزایش غلظت استخراج کننده انتظار افزایش ضریب توزیع و پیرو آن نرخ بالای انتقال آهن از فاز آبی به آلی می‌رود.

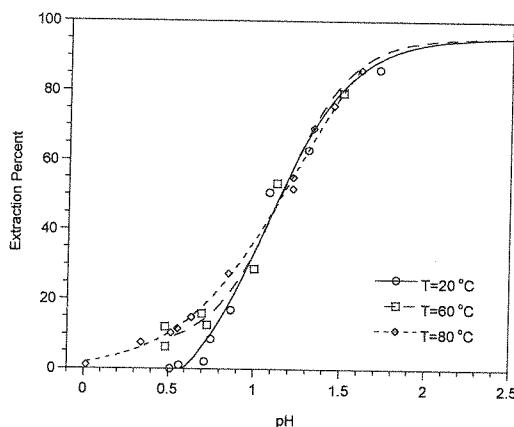
شکل ۱ درصد استخراج آهن را نسبت به pH در غلظت‌های مختلفی از D2EHPA در محیط سولفاتی نشان می‌دهد. نتایج حاصل از شکل ۱ نشان می‌دهد که درصد استخراج در غلظت‌های متفاوت D2EHPA متفاوت می‌باشد بطوریکه با افزایش غلظت استخراج کننده منحنی‌های درصد استخراج آهن به سمت چپ جابجا می‌شوند. از آنجا که با افزایش غلظت استخراج کننده استخراج آهن در میزان pH پایین‌تری انجام می‌شود؛ در نتیجه استریپ آهن نیز دشوارتر شده و نیاز به



شکل ۱. تغییرات درصد استخراج آهن نسبت به pH در محیط سولفاتی در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد حجمی حلآلی D2EHPA

غلظت اسید بالاتری در این زمینه می‌باشد. بنابراین غلظت‌هایی از D2EHPA که مقادیر pH<sub>0.5</sub> بالایی دارند برای حذف آهن از سیستم مناسب‌تر می‌باشد. مقادیر pH<sub>0.5</sub> مربوط به غلظت‌های مختلف استخراج کننده D2EHPA در جدول ۱ درج شده است.

همچنین نتایج حاصل از شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت حلآل آلی استخراج آهن در محیط کلریدی در pH‌های پایین انجام می‌گیرد. به عبارتی دیگر با افزایش غلظت استخراج



شکل ۲ تغییرات درصد استخراج آهن نسبت به pH در دمایهای ۲۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد در محیط سولفاتی

جدول ۲ مقایسه مقادیر pH<sub>0.5</sub> در دو محیط سولفاتی و کلریدی در D2EHPA

T(°C)	pH <sub>0.5(Cl)</sub>	pH <sub>0.5(SO<sub>4</sub>)</sub>	ΔpH <sub>0.5</sub>
20	1.14	1.31	-0.17
40	-	1.03	-
60	1.14	0.75	0.29
80	1.14	0.26	0.88

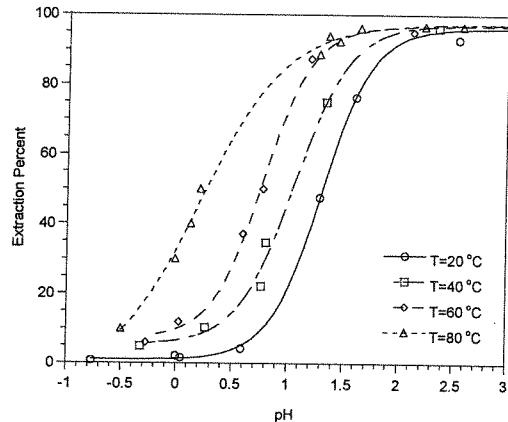
آهن در دمای بالا و در محیط سولفاتی صورت گیرد مقدار بیشتری از آهن از فاز آبی وارد فاز آلی شده و به دنبال آن در صورتیکه استریپ در دمایی پایین‌تر از شرایط آزمایشگاه انجام شود، فرایند استریپ به راحتی صورت گرفته و مانع از مسموم شدن حلال آلی می‌شود. بهر حال آزمایشات استخراج آهن در دمایهای متقاوی نشان می‌دهد که استخراج آهن در هر دو محیط سولفاتی و کلریدی گرم‌گیر است. این نتایج نشان دادند که استخراج آهن در محیط سولفاتی خیلی بیشتر از محیط کلریدی گرم‌گیر است.

### ۳-۳- بررسی تأثیر پدیده هم افزائی در محیط سولفاتی و کلریدی

یکی از راه حل‌های ارائه شده برای حل مشکلات استخراج و به تبع آن افزایش بازیابی و راندمان کار بهره گیری از پدیده هم افزائی است. این پدیده شامل تقویت نکات مثبت یک حلال با افزودن حلال دیگر است. در مورد آهن و در این سری از آزمایشات از حلال آلی TBP در جهت همپوشانی D2EHPA استفاده شده است.

نتایج حاصل از شکل ۳ نشان می‌دهد که افزایش دما منجر به جابجایی منحنی‌های تغییرات درصد استخراج نسبت به pH می‌شود. این منحنی‌ها، با افزایش دما، از راست به سمت چپ انتقال پیدا می‌کنند بطوریکه باعث افزایش استخراج آهن می‌شوند. میزان تغییرات pH<sub>0.5</sub> در دمایهای مختلف در جدول ۲ درج شده است. با توجه به نتایج حاصل اگر آهن در دمای بالا استخراج و در دمای پایین‌تر از دمای آزمایشگاه (۲۰°C) استریپ شود، می‌توان بخش زیادی از آهن را از سیستم خارج کرد بدون اینکه آسیبی به حلال آلی برسد. همچنین با توجه به تاثیر افزایش دما در جهت واکنش، می‌توان دریافت که این واکنش‌ها گرم‌گیر بوده و افزایش دما باعث کاهش pH استخراج می‌گردد. نتایج حاصل از آزمایشات در محیط کلریدی نشان می‌دهد که افزایش دما تاثیر چندانی بر روی تغییر نرصد استخراج آهن ندارد، بطوریکه مقادیر pH<sub>0.5</sub> به مقدار جزئی تغییر کرده و ثابت باقی مانده است. بنابراین تاثیر دما در محیط کلریدی به اندازه محیط سولفاتی نمی‌باشد. شکل ۴ استخراج آهن نسبت به pH در دمایهای متقاوی را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۲ مقادیر pH<sub>0.5</sub> را در دمایهای متقاوی ارائه می‌دهد.

نتایج حاصل از جدول ۲ نشان می‌دهد که دما تاثیر بیشتری در محیط سولفاتی دارد. این درحالیست که در محیط کلریدی تحت همان شرایط سولفاتی افزایش دما تاثیری بر روی مقدار pH ندارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در صورتی که استخراج



شکل ۳ تغییرات درصد استخراج آهن نسبت به pH در دمایهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سانتی گراد در محیط سولفاتی

می‌کند بطوریکه مقادیر pH<sub>0.5</sub> در محیط سولفاتی تقریباً به اندازه ۰/۲ واحد بیشتر از محیط کلریدی است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

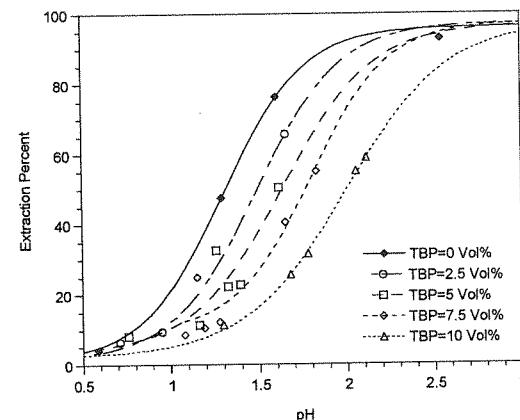
بررسی پارامترهای مختلف در دو محیط سولفاتی و کلریدی نشان دادند، که هر دو محیط در شرایط خاص می‌توانند جهت حذف آهن از سیستم و استریپ آن از استخراج کننده آلى D2EHPA مورد استفاده قرار گیرد. نتایج اثر غلظت استخراج کننده نشان می‌دهد آهن در محیط سولفاتی در میزان pH بالاتری نسبت به محیط کلریدی استخراج می‌شود. از طرف دیگر

جدول ۳ مقایسه مقادیر pH<sub>0.5</sub> در دو محیط سولفاتی و کلریدی در غلظت‌های مختلف TBP توسط ۲۰٪ حجمی استخراج کننده D2EHPA و دمای محیط

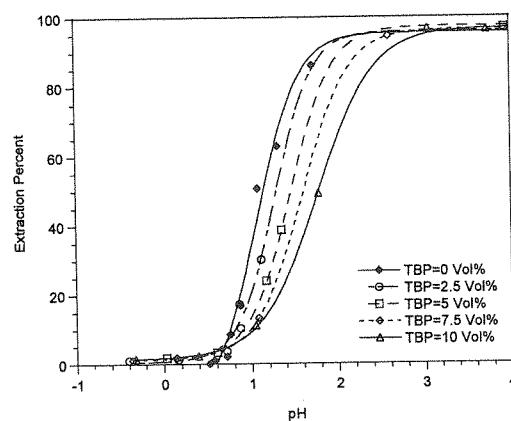
TBP%	pH <sub>0.5(SO_4)</sub>	pH <sub>0.5(Cl)</sub>	ΔpH <sub>0.5</sub>
0	1.31	1.14	0.17
2.5	1.48	1.28	0.20
5	1.62	1.46	0.18
7.5	1.77	1.60	0.17
10	2.00	1.78	0.22

با افزایش غلظت استخراج کننده، نمودارهای درصد استخراج آهن به سمت چپ انتقال پیدا می‌کند. جابجایی نمودارها در محیط سولفاتی خیلی سریع‌تر از محیط کلریدی انجام می‌گیرد. بنابراین در غلظت‌های بالای ۲۰٪ حجمی D2EHPA استخراج آهن در میزان pH بالاتری نسبت به محیط سولفاتی انجام می‌شود. نتایج اثر دما نشان داد که افزایش دما تاثیری بر روی استخراج آهن در محیط کلریدی ندارد. این در حالیست که در محیط سولفاتی افزایش دما باعث افزایش استخراج آهن می‌شود. استخراج آهن در هر دو محیط سولفاتی و کلریدی گرم‌آگیر است و در محیط سولفاتی خیلی بیشتر از محیط کلریدی گرم‌آگیر است. بنابراین در صورتیکه آهن در دمای بالا استخراج و در دمای‌های خیلی پایین‌تر از دمای آزمایشگاه استریپ شود، بخش عده آهن از سیستم حذف می‌شود. با افزایش غلظت TBP تا ۱۰٪ حجمی مقادیر pH<sub>0.5</sub> استخراج آهن به اندازه ۰/۲ تا ۰/۳ تغییر می‌کند. این تغییرات برای هر دو محیط یکسان است. از آنجا که استریپ آهن یکی از دشواری میزان pH‌های فرایند استخراج حلali است، با استفاده از غلظت‌های مساوی و کمتر از ۲۰٪ حجمی D2EHPA به اضافه ۵-۱۰٪ حجمی TBP در محیط سولفاتی آهن در میزان pH بالا استخراج شده و استریپ آهن با اسید ضعیفتری صورت می‌گیرد.

شکل‌های ۵ و ۶ اثر TBP را بر روی درصد استخراج آهن نسبت به pH را به ترتیب در محیط‌های سولفاتی و کلریدی نشان می‌دهند. با افزایش غلظت حجمی TBP راندمان استخراج بهبود یافته است، بطوریکه افزایش غلظت TBP باعث می‌شود



شکل ۵. اثر TBP بر روی درصد استخراج آهن نسبت به pH در محیط سولفاتی توسط ۲۰٪ حجمی استخراج کننده D2EHPA و دمای محیط



شکل ۶. اثر TBP بر روی درصد استخراج آهن نسبت به pH در محیط کلریدی توسط ۲۰٪ حجمی استخراج کننده D2EHPA و دمای محیط

نمودارهای استخراج آهن تا حدودی به سمت راست انتقال پیدا کند. بنابراین افزایش TBP در هر دو محیط اثر یکسان داشته و باعث می‌شود که تا حدودی استریپ آهن راحت‌تر صورت گرفته و اسید کنتر و ضعیفتری در این زمینه استفاده شود. مقادیر pH<sub>0.5</sub> در غلظت‌های مختلف TBP در جدول ۳ درج شده است. نتایج حاصل از جدول ۳ نشان می‌دهد که منحنی‌های استخراج آهن را در محیط سولفاتی کمی بیشتر از منحنی‌های مربوط به محیط کلریدی به سمت راست جابجا

## ۵- مراجع

- Reddy B. R. and Bhaskara-Sarma P. V. R., "Extraction of iron(III) at macro-level concentrations using TBP, MIBK and their mixtures" *Hydrometallurgy*, 43 (1-3), pp. 299-306, 1996. [۵]
- Saji, J.; Prasada Rao, T.; Iyer, C.S.P.; Reddy, M.L.P.; "Extraction of iron(III) from acidic chloride solutions by Cyanex 923" *Hydrometallurgy* 49 (3), pp. 289-296, 1998. [۶]
- Darvishi, D.; Haghshenas, D.F.; Etemadi, S.; Keshavarz Alamdari, E.; Sadrnezhaad, S.K.; "Water adsorption in the organic phase for the D2EHPA-kerosene/water and aqueous  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  sulphate systems", *Hydrometallurgy* 88 (1-4), pp. 92-97, 2007. [۷]
- Keshavarz Alamdari, E.; Moradkhani, D. Darvishi, D.; Askari, M.; Behnian, D.; "Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA" *Minerals Engineering*, 17 (1) pp. 89-92, 2004. [۸]
- Fortes, M.C.B.; Bendetto, J.S., "Separation of indium and iron by solvent extraction" *Minerals Engendering*, 11 (5), pp 447-451, 1998. [۹]
- Hirato, T., Wu, Z. C.; Yamada, Y.; Kyoto, S. K., "Improvement of the stripping characteristics of Fe(III) utilizing a mixture of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate" *Hydrometallurgy* 28 (1), pp 81-93, 1992. [۱۰]
- Biswas, R.K.; Begum, D.A.; "Study of kinetics of forward extraction of Fe (III) from chloride medium by di-2-ethylhexylphosphoric acid in kerosene using the single drop technique" *Hydrometallurgy* 54 (1), pp1- 23, 1999. [۱۱]
- Lupi, C.; Pilone, D.; "Reductive stripping in vacuum of  $Fe_{III}$  from D2EHPA", *Hydrometallurgy* 57 (3), pp. 201-207, 2000. [۱۲]