

جدایش نیکل و روی از محلول‌های سولفات‌ها از طریق استخراج همزمان و استریپ انتخابی با استفاده از استخراج کننده D2EHPA

سید محمد جواد کلینی^{۱*}، داود مرادخانی^۲، محمود عبدالهی^۳، پدرام اشتری^۲

۱- دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، گروه فرآوری مواد معدنی koleini@modares.ac.ir

۲- دانشگاه زنجان، دانشکده معدن

۳- استاد دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، minmabd@yahoo.com

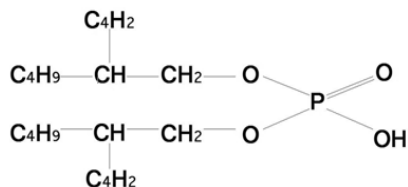
(دریافت ۳ خرداد ۱۳۸۸، پذیرش ۲۷ بهمن ۱۳۸۹)

چکیده

سالانه در کارخانه‌های روی ایران حدود ۲۰ هزار تن یک فیلتر نیکل-کادمیم تولید می‌شود. برای بازیابی کادمیم محتوی، یک فیلتر مذکور با اسید سولفوریک لیچ می‌گردد. سپس کادمیم موجود در مایع باردار بدست آمده با یودر روی، سمته و به حالت اسفنجی در آمده و براحتی از مایع جدا می‌شود. بعد از این مرحله مایع بارداری حاوی ۲۰-۲۵ g/L روی، ۱-۱/۵ g/L نیکل و مقادیر ناچیزی از دیگر ناخالصی‌ها بدست می‌آید. بعد از مرحله سمنتاسیون کادمیم، pH محلول در حدود ۳ می‌باشد. در تحقیق حاضر امکان جدایش نیکل و روی موجود در این محلول‌ها، از طریق استخراج همزمان نیکل و روی و استریپ انتخابی نیکل با استفاده از استخراج کننده D2EHPA بررسی شد. با استفاده از D2EHPA که با کرومین رقیق شده بود، روی و نیکل بطور همزمان در pH=۵/۲ استخراج و نیکل بصورت انتخابی در pH=۲/۸-۳ استریپ شد. مقادیر نسبت فازها (O/A) و غلظت استخراج کننده در مرحله استخراج همزمان، بترتیب ۱/۱ و ۴۰ درصد حجمی تعیین شد. با استفاده از طرح آزمایش فاکتوریل کامل، تاثیر عامل‌های pH و نسبت O/A بر فرایند استریپ انتخابی نیکل از فاز آلی بارگیری شده با نیکل و روی بررسی و مقادیر بهینه pH و O/A بترتیب برابر ۲/۸ و ۳/۱ تعیین شد. کارایی استخراج و استریپ نیکل از محلول در حالت بهینه بترتیب ۹۳ و ۹۵ درصد بدست آمد.

کلمات کلیدی

استخراج حلالی، D2EHPA، روی، استریپینگ انتخابی نیکل



شکل ۱: ساختار استخراج کننده اسید اورگانو فسفریک، D2EHPA [۷].

مکانیزم استخراجی D2EHPA تبادل کاتیون است. استخراج روی در مقایسه با نیکل توسط D2EHPA در pH حدود ۳-۲/۵ واحد پایین تر از pH استخراج نیکل انجام می-شود [۵].

در تحقیق حاضر امکان جدایش نیکل و روی از محلول سولفات و سپس استریپ انتخابی نیکل با استفاده از استخراج کننده D2EHPA بررسی شده است.

۲- آزمایش

۲-۱- مواد شیمیایی و محلول

استخراج کننده آلی D2EHPA، با خلوص ۹۵ درصد از شرکت شانگهای لایاشی خریداری شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. رقیق کننده، کرومیزین نیز از مؤسسه تحقیقات معدن و متالورژی پکن تهیه شد. محلول های آبی از انحلال نمک های سولفاتی نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و روی ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، ساخت شرکت مرک آلمان، تهیه شدند. در بهینه سازی عوامل مؤثر بر فرایند استخراج همزمان نیکل و روی از محلول ساختگی استفاده شد. غلظت Ni(II) و Zn(II) در این محلول بترتیب ۱/۵ و ۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. در سایر موارد از محلول لیچ شده استفاده شد. محلول لیچ مورد استفاده در این تحقیق حاوی حدود ۲۰ g/L روی و ۱ g/L نیکل بود. اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم با خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- لوازم و دستگاهها

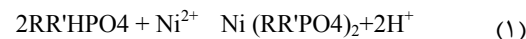
آزمایشها در راکتور دو لیتری شیشه ای انجام شد. فازها با یک همزن مکانیکی (Heidolf RZR 2020) و با سرعت rpm ۶۰۰ مخلوط شدند. pH محلول فاز آبی بعد از به تعادل رسیدن، با یک pH-meter WTW اندازه گیری شد. همچنین دستگاه آنالیز جذب اتمی مدل Perkin-Elmer AA300 model

۱- مقدمه

بسیاری از پسماندهای جامد؛ مانند قطعات الکترونیکی فرسوده، پسماندهای کارخانه های تولید روی الکترولیتی و سرباره ها حاوی مقادیر قابل توجهی روی، نیکل و کادمیم هستند [۱]. یکی از این پسماندها، کیک نیکل-کادمیم است که سالانه به میزان ۲۰ هزار تن، در کارخانه های روی ایران تولید می شود [۲].

معمولاً کادمیم موجود در کیک مذکور بعد از لیچینگ، با پودر روی سمنته و بصورت کادمیم اسفنجی جدا می شود. در نهایت محلولی حاوی ۲۵-۲۰ g/L روی، ۱-۱/۵ g/L نیکل و مقادیر ناچیزی از ناخالصی ها بدست می آید [۳]. جدایش روی و نیکل به علت تفاوت اندک در خواص شیمیایی و فیزیکی آنها، آسان نیست [۱]. امروزه استخراج حلالی به عنوان روشی کارآمد برای عملیات جداسازی فلزات؛ از جمله نیکل، کبالت، روی و کادمیم کاربرد دارد [۴]. استخراج حلالی را می توان به عنوان ابزاری برای جدایش و تغلیظ نیکل و روی موجود در محلول بکار برد [۵].

مهم ترین اصل در استخراج حلالی، نوع استخراج کننده مصرفی است. در محلول های سولفاتی نیکل، مناسب ترین استخراج کننده نیکل، اسیدهای پایه فسفر (اسیدهای آلکیل فسفریک) هستند [۶]. در این حلال ها، انتقال نیکل به فاز آلی، تحت تاثیر یک واکنش تعویض یونی صورت می پذیرد. واکنش کلی این انتقال در حلال های اسید آلکیل فسفریک به صورت رابطه ۱ است [۴]:



مهم ترین ترکیب در بین اسیدهای اورگانو فسفری، اسید دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک می باشد با نام تجاری D2EHPA که ساختار آن به صورت شکل ۱ می باشد [۷].

مدت های مدیدی است که D2EHPA برای استخراج بسیاری فلزات کاربرد دارد. این استخراج کننده دارای مزایا و معایبی است که از آن جمله می توان به سریع بودن سینتیک استخراج و استریپ بیشتر فلزات، ارزان بودن، در دسترس بودن، قابلیت استخراج بالا، به عنوان مزایا و ضعیف بودن جدایش فازها و انتخابی نبودن در بیشتر حالتها (نزدیک بودن منحنی های استخراج فلزات ایزومورف) به عنوان معایب اشاره کرد.

برای تعیین دقیق مقادیر نیکل و روی محلول‌ها بکار رفت.

۲-۳- روش آزمایش‌های استخراج حلالی

آزمون‌های استخراج در نسبت A/O واحد و دمای محیط انجام شد. D2EHPA با درصد‌های مختلف حجمی (۲۰، ۳۰ و ۴۰)، در کروزیف (رقیق کننده) حل شد تا فاز آلی حاصل شود. آزمون‌های استریپ انتخابی نیز در نسبت A/O=۳-۵ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. بعد از اختلاط حجم‌های یکسانی از فازهای آلی و آبی، مخلوط مذکور به مدت نیم ساعت هم زده شد تا به تعادل برسد. در صورت نیاز از محلول اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم رقیق شده برای تنظیم pH استفاده شد. بعد از به تعادل رسیدن، فازهای آلی و آبی توسط قیف جداکننده، جدا شدند و فاز آبی آنالیز و با استفاده از موازنه جرم، غلظت نیکل و روی در فاز آلی تعیین گردید. بعد از محاسبات لازم، برای هر ترکیب منحنی‌های ایزوترم استخراج رسم شد و از روی آن pH_{50} برای روی و نیکل بدست آمد. در نهایت با استفاده از رابطه ۲، مقدار ΔpH_{50}^{Ni} برای هر ترکیب محاسبه شد.

$$\Delta pH_{50}^{Ni-Zn} = pH_{50}^{Ni} - pH_{50}^{Zn} \quad (2)$$

با استفاده از مقایسه ΔpH_{50}^{Ni} در ترکیب‌های مختلف، حالت بهینه تعیین شد. در شکل ۲ نمای کلی روش انجام آزمون‌های استخراج حلالی ارائه شده است.

۳- ارائه نتایج و بحث

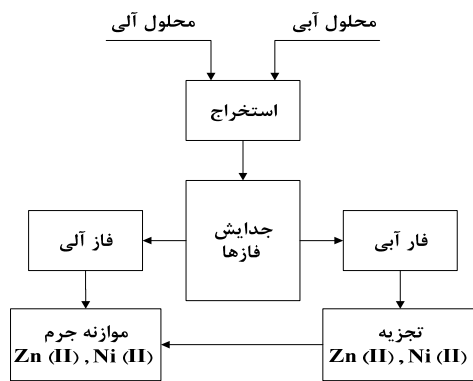
D2EHPA قابلیت استخراج میزان بالایی از فلزات را دارد. باید توجه کرد که فاصله بسیار مناسبی بین منحنی‌های ایزوترم استخراجی روی و نیکل وجود دارد که بیانگر این موضوع است که استریپ انتخابی نیکل از D2EHPA باردار بسهولت قابل اجرا است.

۳-۱- تأثیر pH و غلظت استخراج کننده در استخراج نیکل و روی با D2EHPA

برای رسم منحنی‌های ایزوترم استخراجی، فازهای آلی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد حجمی از D2EHPA که در کروزیف رقیق شده

بودند تهیه گردید. زمانی که از استخراج کننده D2EHPA استفاده می‌شود، دما تأثیر معناداری بر رفتار نیکل ندارد و نتایج یکسانی برای منحنی‌های استخراجی در بازه ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد حاصل می‌شود [۸]. به همین منظور آزمایش‌ها در دمای محیط ($27 \pm 2^\circ C$) انجام شد و نسبت فاز آبی (A/O) برابر ۱/۱ در نظر گرفته شد. از آنجا که سینتیک استخراج نیکل و روی با D2EHPA سریع است، برای رسیدن به تعادل، زمان تماس نیم ساعت کافی به نظر رسید. فاز آبی محلولی ساختگی حاوی ۵ g/L روی و ۱/۵ g/L نیکل بود.

نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت D2EHPA از ۲۰ به ۴۰ درصد، بیشترین مقدار استخراج نیکل از ۸۵ درصد به ۹۳ درصد افزایش یافت. همچنین منحنی استخراج حدوداً ۰/۳ واحد به سمت چپ منتقل شد. جهت جلوگیری از تشکیل رسوبات هیدروکسیدی، استخراج در pH‌های پایین‌تر انجام شد. نظر به اینکه غلظت بالای روی در محلول لیج شده، باعث می‌شود در غلظت‌های حجمی پایین و pH‌های بالاتر از حدود ۳/۵، فاز آلی بیش از حد بارگیری شود و حالت ژل پیدا کند، غلظت ۴۰ درصد به‌عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۲: روش انجام آزمون‌های استخراج حلالی

چنان‌که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در pH بهینه برابر ۵-۵/۲ (منطقه هاشور خورده مربعی)، روی و نیکل به‌طور همزمان استخراج شدند. ΔpH_{50}^{Ni} در D2EHPA ۴۰ درصد برابر ۲/۵ بدست آمد (که در شکل نشان داده شده است). باید توجه داشت که علاوه بر بالا بودن مقدار ΔpH_{50}^{Ni} ، هر چه محدوده استخراج باریک‌تر یا به بیان دیگر، شیب منحنی‌ها، بیشتر به قائم نزدیک باشد، محدوده pH تفکیک بیشتر می‌شود.

شد. هر چه نسبت A/O در قسمت استخراج بزرگتر باشد میزان استخراج بیشتر خواهد بود. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که حداکثر نسبت A/O که می‌توان با D2EHPA ۴۰ درصد به‌طور همزمان روی و نیکل را استخراج کرد ۱/۲۵ می‌باشد. در مقادیر بیشتر از آن، فار آلی بیش از حد بارگیری و در نتیجه تخریب می‌شود (در این حالت فاز آلی مومی شکل می‌شود)؛ بنابراین با در نظر گرفتن ضریب اطمینان مناسب نسبت A/O برابر ۱/۱ در نظر گرفته شد. با شرایط مذکور در مرحله استخراج همزمان، بازدهی استخراج عناصر حاضر در محلول لیچ محاسبه شد که نتایج در جدول ۱ نتایج ارائه شده است.

۳-۳- بررسی ایزوترم توزیع استخراج نیکل و رسم منحنی McCabe-Thiele

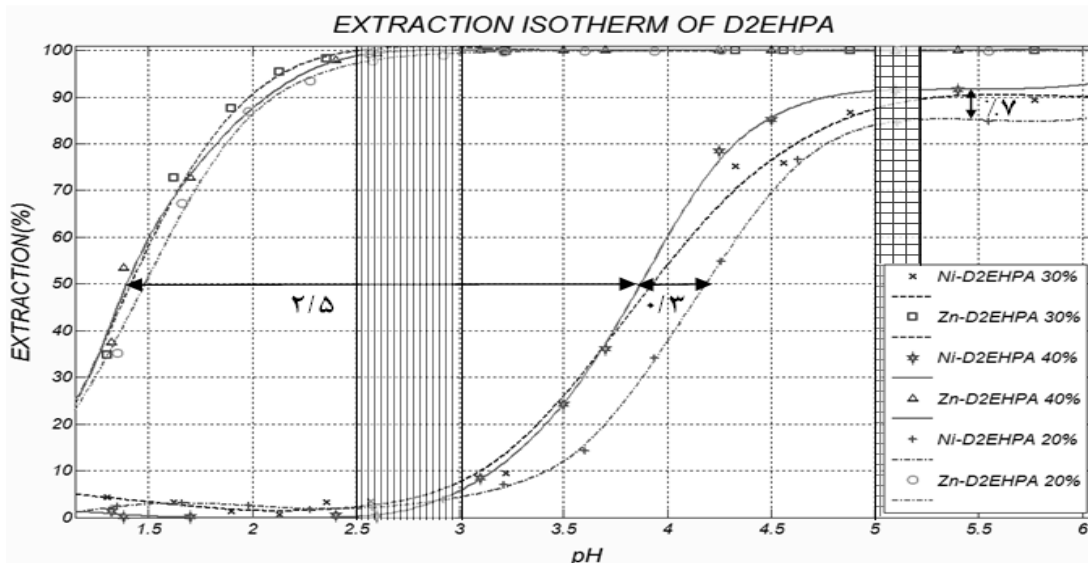
با در نظر گرفتن pH بهینه ۵/۲، منحنی ایزوترم توزیع استخراج نیکل McCabe-Thiele رسم شد. با توجه به نسبت A/O واحد، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در حالت پیوسته و جریان مخالف، برای رسیدن به بازیابی استخراج ۹۳ درصد نیکل، نیاز به دو مرحله استخراج است. این صورت حدود ۱۲۶۵ mg/L نیکل در دو مرحله استخراج و حدود ۹۵ mg/L در محلول باقی می‌ماند.

pH تفکیک محدوده‌ای از pH است که بتواند با حداکثر بازدهی، دو یون را در مرحله استخراج و یا استریپ بترتیب از فاز آبی یا از فاز آلی بارگیری شده جدا کند. از منحنی ایزوترم استخراجی برای D2EHPA ۴۰ درصد مشخص است که می‌توان بعد از بارگیری فاز آلی در pH مذکور، در محدوده pH ۳-۲/۵ نیکل را به‌صورت انتخابی استریپ کرد (منطقه هاشور راه راه).

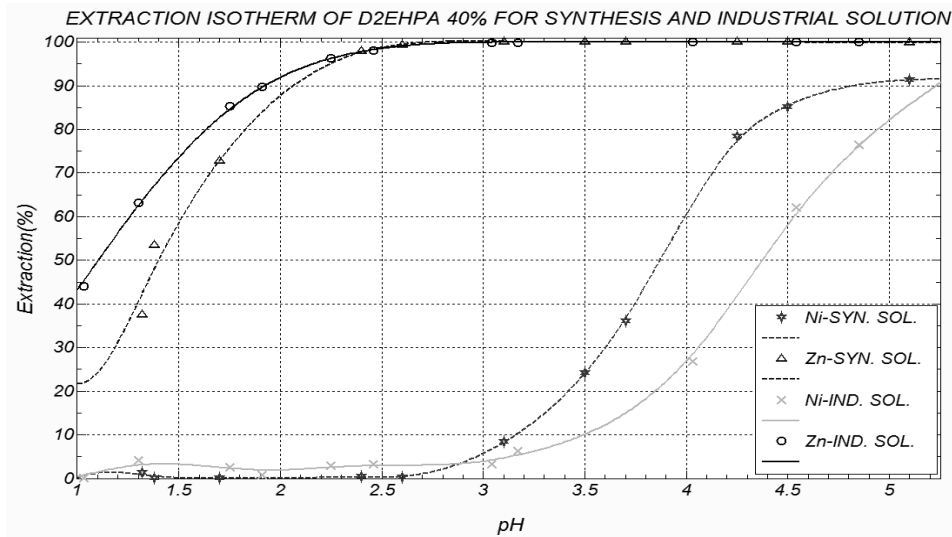
در ادامه قابلیت فرایند با محلول لیچ شده (بدست آمده از کیک) سنجیده شد. آنگاه آزمایشی با شرایط مشابه با استفاده از محلول لیچ شده انجام گرفت که نتایج حاصل در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج بدست آمده در حالت لیچ شده مطابقت خوبی با نتایج بدست آمده از محلول ساختگی داشت.

۳-۲- تأثیر A/O در استخراج همزمان نیکل و روی با D2EHPA

سابقه تحقیق در این زمینه نشان می‌دهد زمانی که از استخراج کننده D2EHPA استفاده می‌شود، دما تأثیر معناداری روی رفتار نیکل ندارد و نتایج یکسانی در بازه ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای منحنی‌های استخراجی حاصل می‌شود [۸]. به همین دلیل دمای محیط ($27 \pm 2^\circ C$) لحاظ گردید. غلظت و ترکیب بهینه استخراج کننده D2EHPA ۴۰ درصد تعیین



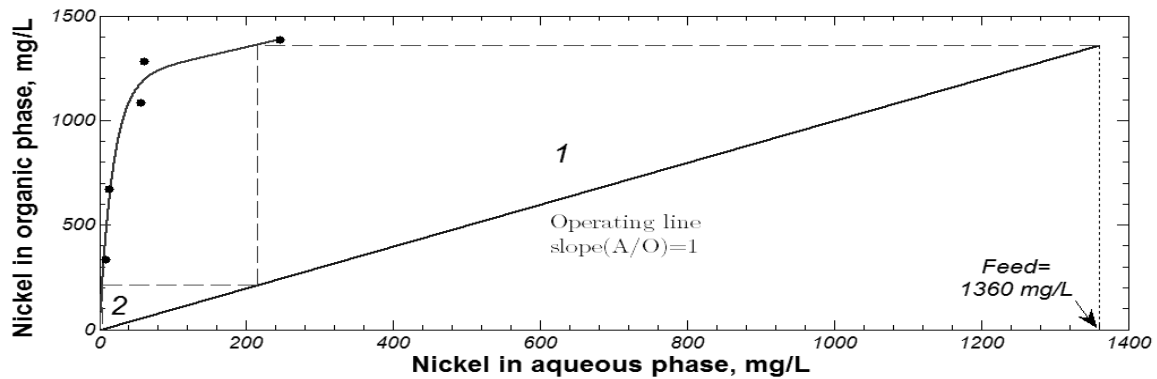
شکل ۳: منحنی‌های ایزوترم استخراج نیکل و روی با D2EHPA (۲۰٪)، D2EHPA (۳۰٪) و D2EHPA (۴۰٪)



شکل ۴: منحنی‌های ایزوترم استخراج نیکل و روی D2EHPA (۴۰٪) با استفاده از محلول ساختگی و محلول لیچ شده

جدول ۱: بازدهی استخراج (R) عناصر حاضر از محلول لیچ شده در مرحله استخراج همزمان روی و نیکل

عنصر	Ni	Zn	Fe	Co	Cu	Cd	Mn	Pb	Ca
درصد	۹۳	۱۰۰	۹۹/۵	۱۰۰	۱۰۰	۹۴	۱۰۰	۷۸	-



شکل ۵: ایزوترم توزیع استخراج نیکل و منحنی McCabe-Thiele با شیب A/O معادل ۱:۱ با D2EHPA ۴۰ درصد در رقیق کننده کروزین و pH=۵/۲۵ در دمای محیط (۲۷±۲ °C)

۳-۴- بررسی استریپ انتخابی نیکل از فاز آلی باردار

بعد از اینکه مرحله استخراج همزمان روی و نیکل با موفقیت انجام شد و پارامترهای بهینه آن تعیین گردید، ادامه استریپ انتخابی نیکل از فاز آلی بارگیری شده با روی و نیکل با اهداف زیر مطالعه شد.

* جداسازی نیکل و روی

* تغلیظ محلول حاوی نیکل (افزایش غلظت نیکل در محلول نهایی در مقایسه با خوراک)

برای مطالعه فرایند استریپ انتخابی نیکل پارامترهای pH استریپ و نسبت O/A بررسی شد. سایر شرایط ثابت به شرح زیر بود:

- $[Ni]_{org, i} = 1167 \text{ mg/L}$
- $[Zn]_{org, i} = 19110 \text{ mg/L}$
- دقیقه ۳۰ = زمان تماس
- $(T) = 40^\circ \text{C}$ دما
- $\approx 400 \text{ rpm}$ سرعت همزدن

برای مطالعه آماری این فرایند از طرح فاکتوریل کامل 2^2 با در نظر گرفتن یک تکرار استفاده شد [۸]. پارامترهای مورد مطالعه و سطوح در نظر گرفته شده در جدول ۲ نمایش داده شده‌اند.

۳-۵- تحلیل و مدل‌سازی نتایج استریپ انتخابی نیکل از فاز آلی باردار

از جدول ۳ نتایج زیر بدست می‌آید:

- ✓ pH برای نسبت O/A برابر ۳ تأثیر چندانی ندارد ولی برای نسبت ۵ تأثیر بسیار محسوسی دارد.
 - ✓ در مورد روی با کاهش pH، در هر دو نسبت O/A میزان استریپ افزایش می‌یابد و آلودگی را نیز بیشتر می‌کند.
 - ✓ در مورد روی مقدار نسبت O/A تأثیر چندانی ندارد، ولی با افزایش نسبت O/A راندمان استریپ کاهش می‌یابد.
- بنابراین، به منظور بالا بردن راندمان استریپ، pH بالاتر (به منظور کمتر کردن آلودگی ناشی از روی) و $O/A=3$ (بالا بردن راندمان استریپ نیکل) انتخاب شد.
- برای بدست آوردن تأثیر هر عامل و میزان معنادار بودن و اندرکنش آنها، نتایج حاصل از این طرح با استفاده از آنالیز یتس، تحلیل شد [۱۰]-[۱۲]. اطلاعات مربوط به طرح و نتایج حاصل در جدول ۴ ارائه شده است. در این جدول x, X, y, \bar{y} و $\sum y$ بترتیب نشان دهنده مقدار واقعی پارامتر، مقدار کدبندی شده پارامتر، پاسخ، میانگین پاسخها و مجموع پاسخها می‌باشد. رابطه مقدار واقعی پارامتر و مقدار کدبندی شده پارامتر به صورت زیر می‌باشد:

$$X_1 = \frac{x_1(O/A) - 4}{1} \quad (3)$$

$$X_2 = \frac{x_2(pH) - 2.75}{0.25} \quad (4)$$

جدول ۲: مقادیر و سطوح عامل‌های مورد مطالعه

پارامتر	نماد	سطح پایین	سطح پایه	سطح بالا
نسبت O/A	A	۳	۴	۵
pH استریپ	B	۲/۵	۲/۷۵	۳

جدول ۳: شرایط انجام آزمایش‌های استریپ نیکل از فاز آلی باردار با طرح فاکتوریل کامل 2^2 و پاسخ‌های بدست آمده

کد	pH	O/A	پاسخ‌ها
			y_1 (تکرار) y_2
(۱)	۳	۵	۹۵/۶
a	۲/۵	۵	۹۰/۲
b	۳	۳	۹۴/۵
ab	۲/۵	۳	۸۵/۵

رابطه ۵ محاسبه شد که $N=4$ و $n=2$ بترتیب تعداد امکان‌های آزمایش و تعداد تکرار می‌باشد [۹].

$$SS_E = \frac{\sum_1^N \sum_1^n (y_{ui} - \bar{y}_u)^2}{n-1} = 0.85 \quad (5)$$

$$MS_E = SS_E / f = 0.21 \quad (6)$$

آنالیز واریانس نتایج در جدول ۶ آمده است. آماره F برای هر پارامتر محاسبه و معنادار بودن آن در دو سطح اطمینان ۹۵ درصد ($\alpha = 0.05$) و ۹۹ درصد ($\alpha = 0.01$) بررسی شد.

اطلاعات جداول ۳ و ۴، با آنالیز یتس بررسی شد و نتایج حاصله در جدول ۵ آمده است. روش یتس الگوریتمی است که با استفاده از آن می‌توان اطلاعات بسیار ارزشمندی از داده‌های آزمایش استخراج کرد.

میزان تأثیر هر پارامتر، معنادار بودن یا نبودن آنها از زمره این اطلاعات است [۹]. مقادیر F برای هر پارامتر از تقسیم میانگین مربعات (MS) آن پارامتر بر میانگین مربعات خطا بدست می‌آید. میانگین مربعات خطا (MS_E) از تقسیم مجموع مربعات (SS_E) آن بر درجه آزادی محاسبه می‌شود. درجه آزادی خطا در طرح مورد نظر ۴ می‌باشد. SS_E با استفاده از

جدول ۴: اطلاعات مربوط به طرح آزمایش‌ها

طرح فاکتوریل کامل 2^2									
نام	نسبت فازها (v/v%)	pH							
سطح پایه	۴	۲/۷۵							
بازه تغییرات	۱	۰/۲۵							
سطح بالا	۵	۳							
سطح پایین	۳	۲/۵							
آزمایش‌ها	ماتریس طرح	ماتریس عملیاتی	پاسخ- استریپ نیکل (%)						
	X_1	X_2	$X_1 X_2$	x_1	x_2	y_1	y_2	\bar{y}	$\sum y$
	(v/v%)								
۱	+	-	+	۳	۲/۵	۹۵	۹۵/۶	۹۵/۳	۱۹۰/۶
۲	+	+	-	۵	۲/۵	۹۰	۹۰/۲	۹۰/۱	۱۸۰/۲
۳	+	-	-	۳	۳	۹۴/۸	۹۴/۵	۹۴/۶۵	۱۸۹/۳
۴	+	+	+	۵	۳	۸۴/۴	۸۵/۵	۸۴/۹۵	۱۶۹/۹
مجموع								۳۶۵	۷۳۰

جدول ۵: پاسخ‌های آنالیز یتس برای نتایج

F	MS (SS/f)	SS ($2^2 \times 2^2$)	میانگین تاثیرات [(۲)/(۲)]	(۲)	(۱)	پاسخ-استریپ نیکل (%)	
	-	-	-	۳۶۵	۱۸۵/۴	۹۵/۳	(۱)
۱۳۰/۵۹	۲۷/۷۵	۲۷/۷۵	-۷/۴۵	-۱۴/۹	۱۷۹/۶	۹۰/۱	a
۱۹/۷۹	۴/۲۰	۴/۲۰	-۲/۹	-۵/۸	-۵/۲	۹۴/۶۵	b
۱۱/۹۱	۲/۵۳	۲/۵۳	-۲/۲۵	-۴/۵	-۹/۷	۸۴/۹۵	ab

جدول ۶: آنالیز واریانس نتایج

منشأ تغییرات	SS	f	MS	F	F _{1;4;0.95}	F _{1;4;0.99}	معناداری
A	۲۷/۷۵	۱	۲۷/۷۵	۱۳۰/۵۹	۷/۷۱	۲۱/۲	*
B	۴/۲۰	۱	۴/۲۰	۱۹/۷۹	۷/۷۱	۲۱/۲	*
AB	۲/۵۳	۱	۲/۵۳	۱۱/۹۱	۷/۷۱	۲۱/۲	*
خطا	۰/۸۵	۴	۰/۲۱	-	-	-	
مجموع	۳۵/۳۴	۷	-	-	-	-	

* معنادار در $\alpha = 0.05$ ** معنادار در $\alpha = 0.01$

$$\hat{Y} = b_0 - b_1 X_1 - b_2 X_2 - b_{12} X_1 X_2 \quad (9)$$

که در آن،

 b_0 : ثابت رگرسیون b_1 و b_2 : ضرایب رگرسیون خطی b_{12} : ضریب رگرسیون اندرکنش دوتایی \hat{Y} : پاسخ ارائه

دهنده مدل

ضرایب مدل با استفاده از روش حداقل مربعات محاسبه شد [۱۲].

$$b_0 = \frac{\sum_1^N \bar{y}u}{N} \quad (10)$$

$$b_1 = \frac{\sum_1^N X_{1u} \times yu}{N} \quad (11)$$

$$b_2 = \frac{\sum_1^N X_{2u} \times yu}{N} \quad (12)$$

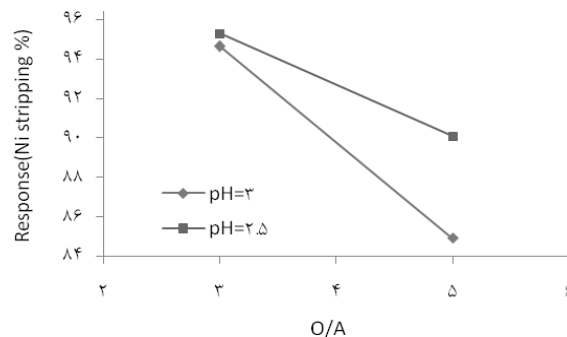
$$b_{12} = \frac{\sum_1^N X_{1u} \times X_{2u} \times yu}{N} \quad (13)$$

بعد از محاسبه پارامترهای مدل و جایگزینی، مدل ریاضی فرایند با رابطه ۱۴ قابل توصیف می‌باشد.

$$\hat{Y} = 91.25 - 3.725X_1 - 1.45X_2 - 1.125X_1 X_2 \quad (14)$$

با جایگزینی مقادیر واقعی بجای مقادیر کدگذاری شده، در نهایت رابطه ۱۵ حاصل می‌شود:

چنان‌که مشاهده می‌شود در سطح اطمینان ۹۵ درصد هر دو پارامتر A و B و نیز اندرکنش آنها (AB) معنادار هستند؛ در حالی که در سطح اطمینان ۹۹ درصد فقط پارامتر A معنادار است. شکل ۷، معنادار بودن اندرکنش A و B را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که پاسخ در pHهای مختلف رفتار متفاوتی را بر حسب O/A نشان می‌دهد.



شکل ۷: تغییرات پاسخ (درصد استریپ) با نسبت O/A در pHهای مختلف

اثر هر پارامتر با استفاده از روابط ۷ و ۸ قابل محاسبه است [۹].

$$A = \frac{1}{2}(a + ab - b - 1) = -7.45 \quad (7)$$

$$B = \frac{1}{2}(b + ab - a - 1) = -2.9 \quad (8)$$

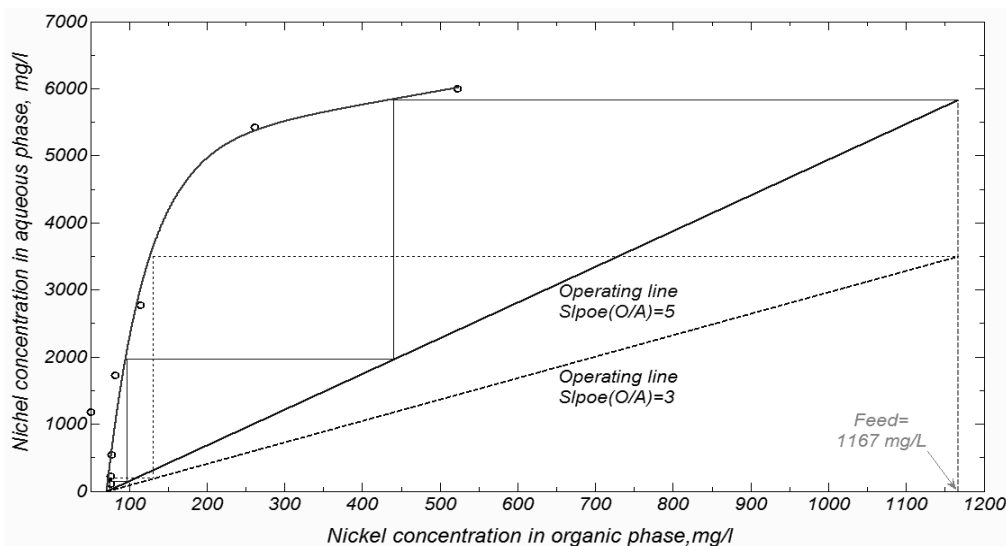
محاسبات در تأیید نتایج قبلی نشان می‌دهد که O/A نسبت به pH تأثیر بیشتری روی پاسخ دارد. با استفاده از پارامترهای معنادار، مدلی به شرح رابطه ۹ برای فرآیند مورد نظر برآزش شد.

McCabe-Thiele متناظر رسم گردید که نتایج در شکل ۸ ارائه شده است. چنان که مشاهده می‌شود در $O/A=3/1$ و در شرایط پیوسته با دو مرحله استریپ بازدهی حدود ۹۵ درصد است، ولی در $O/A=5/1$ ، با سه مرحله استریپ، بازدهی ۸۵ درصد بدست می‌آید؛ بنابراین در نسبت $O/A=5/1$ ، علاوه بر کم بودن بازدهی نسبت به $O/A=3/1$ ، تعداد مراحل لازم برای رسیدن به بازدهی حداکثر متناظر هر حالت نیز بیشتر می‌باشد؛ بنابراین برای $O/A=3/1$ حالت بهینه انتخاب شد. بعد از دو مرحله استریپ، غلظت نیکل در فاز آلی به 58 mg/L و در فاز آبی به 3325 mg/L رسید.

$$\rightarrow Y = 91.25 - 3.725 \left[\frac{X_1 - 4}{1} \right] - 1.45 \left[\frac{X_2 - 2.75}{0.25} \right] - 1.125 \left[\frac{X_1 - 4}{1} \right] \left[\frac{X_2 - 2.75}{0.25} \right] \quad (15)$$

۳-۶- بررسی ایزوترم توزیع استریپ نیکل و رسم منحنی‌های McCabe-Thiele

مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر در فرایند استریپ انتخابی نیکل از فاز آلی باردار شامل $\text{pH}=2/8$ ، دمای 40°C ، دور همزن 400 rpm ، زمان تماس ۱۰ تا ۱۵ دقیقه می‌باشد. با استفاده از $O/A=3/1$ و $O/A=5/1$ ، منحنی ایزوترم توزیع و



شکل ۸: ایزوترم توزیع استریپ نیکل از فاز آلی بارگیری‌شده در $\text{pH}=2/8$ و دمای محیط 40°C و منحنی McCabe-Thiele با شیب O/A معادل $3/1$ و

۵/۱

۴- نتیجه

- ۴) افزایش نسبت A/O از $1/25$ در استخراج همزمان نیکل و روی از محلول لیچ شده باعث تخریب و مومی شکل شدن استخراج کننده می‌شود.
- ۵) در شرایط پیوسته با توجه به منحنی McCabe-Thiele دو مرحله استخراج لازم است.
- ۶) برای استریپ انتخابی نیکل، مقادیر بهینه pH و نسبت O/A برتریب $3-2/8$ و 3 تعیین و 95 درصد نیکل محتوی، استریپ شد.
- ۷) در سطح اطمینان 95 درصد، عوامل pH و O/A و هم اندرکنش آنها در استریپ نیکل معنادار است ولی در سطح اطمینان 99 درصد، فقط عامل O/A معنادار است.

- ۱) 40 درصد توانایی استخراج همزمان نیکل و روی را در $\text{pH}=5-2/8$ و نسبت $A/O=1/1$ دارد. در این حالت 100 درصد روی و 93 درصد نیکل استخراج شد.
- ۲) با افزایش غلظت D2EHPA از 20 درصد به 40 درصد در استخراج همزمان نیکل و روی، استخراج نیکل به حداکثر افزایش می‌یابد.
- ۳) شرایط بهینه استخراج همزمان روی و نیکل از محلول لیچ شده با D2EHPA 40 درصد، $\text{pH}=5/2$ ، دمای محیط و نسبت $A/O=1/1$ می‌باشد.

بازیابی کادمیم از فیلتر کیک تصفیه الکترولیت روی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

- [4] Sole, K. C., Cole, P. M.; 2001; "Purification of Nickel by Solvent Extraction", Ion Exchange and Solvent Extraction, ed. Y. Marcus, A. S. Gupta, pp. 143-195.
- [5] Habashi, F.; 1992; "A Textbook of Hydrometallurgy",
- [6] Mihaylov, I., Bacon, G.; 2002; "Solvent Extraction as an Enabling Technology in the Nickel Industry", ISEC, pp. 1-13.
- [7] Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., Choppin, G. R.; 2002; "Solvent Extraction Principles and Practice", 2ed., CRC Press.
- [8] Darvishi, D., Haghshenas, D. F., Keshavarz Alamdari, E., Sadrnezhad, S. K., Halali, M.; 2005; "Synergistic effect of Caynex 272 and Caynex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA", Hydrometallurgy 77, pp. 227-238.
- [9] Lazić, Z. R.; 2004; "Design of Experiments in Chemical Engineering", WILEY-VCH.
- [10] Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P. E.; 2004; "Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulphate solutions by Caynex 301", Hydrometallurgy 72, pp. 269-278.
- [11] Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P. E.; 2005; "Solvent extraction of aluminum in the presence of cobalt, nickel and magnesium from sulphate solutions by Caynex 272", Hydrometallurgy 80, pp. 90-97.
- [12] Agatzini-Leonardou, S., Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P.; 2006; "Nickel and cobalt precipitation from sulphate leach liquor using MgO pulp as neutralizing agent", Minerals Engineering 19, pp 12

(۸) در محدوده ۳-۵ O/A و pH = ۲/۵ مدلی به شرح رابطه ۱۶ برای راندمان استریپ نیکل برآزش شد.

$$\rightarrow \hat{Y} = 91.25 - 3.725 \left[\frac{X_1 - 4}{1} \right] - 1.45 \left[\frac{X_2 - 2.75}{0.25} \right] - 1.125 \left[\frac{X_1 - 4}{1} \right] \left[\frac{X_2 - 2.75}{0.25} \right] \quad (16)$$

که در آن،

X_1 : نسبت O/A

X_2 : pH

(۹) در شرایط پیوسته با توجه به منحنی McCabe-Thiele سه مرحله استریپ لازم است.

۵- تشکر و قدردانی

بدین وسیله از دانشگاه تربیت مدرس، دانشگاه زنجان و شرکت مهندسی و تحقیقاتی فلزات غیر آهنی که امکان انجام این تحقیق را فراهم نمودند، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Park, Y. J., Fray, D. J., 2009; "Separation of zinc and nickel ions in a strong acid through liquid-liquid extraction", Journal of Hazardous Materials, 163(1), pp.259-65.
- [2] Safarzadeh et al.; 2009; "Recovery of zinc from Cd-Ni zinc plant residue", Hydrometallurgy 97 (2009), pp. 67-72.
- [۳] صفرزاده، محمد صادق؛ ۱۳۸۴؛ "بررسی شرایط بهینه برای