

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی
پایان نامه کارشناسی ارشد

استخراج حلالی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم

نگارنده: مجتبی رسولی زاده

اساتید راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

دکتر محمد کارآموزیان

شهریور ۱۳۹۶

فرم شماره ۶: صورت جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای مجتبی رسولی زاده به شماره دانشجویی ۹۴۳۶۵۵۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان استخراج حلالی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۶/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه : _____ امتیاز _____) دفاع مجدد مردود

۲- بسیار خوب (۱۸ - ۱۸/۹۹)

۱- عالی (۱۹ - ۲۰)

۴- قابل قبول (۱۴ - ۱۵/۹۹)

۳- خوب (۱۶ - ۱۷/۹۹)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر اصغر عزیزی	۱- استاد راهنمای اول
	دانشیار	دکتر محمد کارآموزیان	۲- استاد راهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر مهدی نوروزی	۴- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر محمد جهانی چگنی	۶- استاد ممتحن دوم

رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تقدیم به

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نسیم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند....

به هم سفرهای مهربان زندگیم فاطمه، امین و سحر نازنین

که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلبم لبریز از عشق به شماست و خوشبختی‌تان منتهای آرزویم.

تقدیر و تشکر

اکنون که به یاری خداوند موفق به گذراندن این دوره از تحصیل خود گشته‌ام بنا بر وظیفه از کلیه کسانی که در این زمینه مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌نمایم.

اساتید راهنمای دانشمندی جناب آقایان دکتر اصغر عزیزی و دکتر محمد کارآموزیان با نهایت احترام زحمات و رهنمون‌هایی که در تهیه پایان‌نامه‌ام تقبل فرمودید را پاس می‌دارم.

همچنین از ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقای دکتر علیرضا عرب امیری،

مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس محمد عباسیان که با صبوری و متانت در دوران پژوهش یاریم نمودند.

مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی معدن باما (گوشفیل) اصفهان جناب آقای مهندس مصطفی پایمرد که در این مسیر همواره یاری‌ام فرمودند کمال تشکر را دارم.

از اساتید داور این پایان‌نامه، جناب آقایان دکتر کیومرث سیف‌پناهی شعبانی و دکتر محمد جهانی چگنی که داوری جلسه دفاع را تقبل نموده و با دیده اغماض به نقایص کار نگریسته‌اند، سپاسگزاری می‌نمایم.

در پایان از تمام کسانی که به هر طریقی در انجام این تحقیق مرا یاری نموده و از هیچ عملی دریغ ننموده‌اند، اما در اینجا نامی از آن‌ها برده نشده است، ضمن پوزش خالصانه صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم.

تعهدنامه

اینجانب مجتبی رسولی زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه استخراج حلالی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم متعهد می شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ:

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده:

در این پژوهش، فرآیند استخراج سرب از محلول فروشویی هیدروکسید سدیم با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات (TBP) رقیق شده در کروزین و استریپ آن با استفاده از اسید هیدروکلریک مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر پارامترهای مهم شامل pH، دما، غلظت استخراج کننده، زمان استخراج و نسبت فاز آلی به فاز آبی بر استخراج سرب تعیین شده است. نتایج نشان داد که غلظت TBP و نسبت فاز آلی به فاز آبی بیشترین تأثیر را بر استخراج سرب دارند و افزایش دما و نسبت فاز آلی به فاز آبی با افزایش نرخ استخراج سرب ارتباط مستقیم دارد. بیشترین مقدار استخراج سرب (۹۳/۶۶ درصد) در سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت TBP یک مولار، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۵ و زمان استخراج ۲۰ دقیقه به دست آمد. همچنین تأثیر هم‌افزایی حلال‌های آلی شامل دپا و سیانکس ۲۷۲ با تری بوتیل فسفات، هر کدام به‌طور جداگانه (هر دو رقیق شده در کروزین) بر نرخ استخراج سرب مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که نرخ استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات بیشتر از سیستم استخراج با حلال آلی هم‌افزایی است. پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند استخراج با حلال آلی تری بوتیل فسفات رقیق شده در کروزین شامل آنتالپی استاندارد (ΔH)، انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) تعیین شدند و مقادیر آن‌ها به ترتیب ۵/۸۸ کیلوژول بر مول، -۲۳/۴۷ کیلوژول بر مول و ۹۸/۵۰ ژول بر مول درجه کلون بدست آمد که نشان دهنده مطلوب بودن استخراج سرب از لحاظ ترمودینامیکی می‌باشد. از نمودار مک کیب-تیل برای تخمین تعداد مراحل تئوریکی استخراج استفاده شد. نتایج نشان داد که ۳ مرحله استخراج برای دستیابی به حداکثر استخراج سرب در نسبت فاز آبی به فاز آلی یک نیاز است. در نهایت، تأثیر پارامترهای مهم شامل غلظت اسید هیدروکلریک، سرعت هم‌زدن، زمان استریپینگ و نسبت فاز آبی به فاز آلی بر استریپینگ سرب ارزیابی شدند. نتایج نشان داد که از بین فاکتورهای مورد مطالعه، غلظت اسید و نسبت فاز آبی به فاز آلی بیشترین تأثیر را بر نرخ استریپ سرب به وسیله اسید

هیدرو کلریدریک داشتند و حدود ۶۸ درصد سرب با اسید هیدروکلریک ۴ مولار در نسبت فاز آبی به آلی ۴ بازیابی می‌گردد.

کلمات کلیدی: استخراج با حلال آلی سرب، استریپینگ، فروشویی قلیایی، تری بوتیل فسفات، استخراج حلالی هم‌افزایی.

((لیست مقالات مستخرج از پایان نامه))

فهرست مطالب

فصل اول: کلیات پژوهش.....	۱
۱-۱- مقدمه و تعریف مسئله	۲
۲-۱- هدف تحقیق	۳
۳-۱- ضرورت انجام تحقیق	۳
۴-۱- منابع فلز سرب	۴
۵-۱- کاربرد فلز سرب	۵
۶-۱- روش استخراج با حلال آلی	۵
۱-۶-۱- تعریف استخراج با حلال آلی	۵
۲-۶-۱- تاریخچه استخراج با حلال آلی و فروشویی سرب.....	۶
۷-۱- ساختار پایان نامه	۷
فصل دوم: پیشینه پژوهش.....	۹
۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی.....	۱۰
۲-۲- جمع‌بندی	۲۱
فصل سوم: مواد و روش‌ها.....	۲۳
۱-۳- مقدمه	۲۴
۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها و تهیه نمونه همگن	۲۴
۳-۳- مواد و اجرای روش آزمایش‌ها	۲۵
۱-۳-۳- مواد و تجهیزات مورد نیاز	۲۵
۲-۳-۳- روش انجام آزمایش‌های فروشویی قلیایی	۲۷
۳-۳-۳- روش انجام آزمایش‌های استخراج با حلال آلی	۲۸
۴-۳-۳- روش انجام آزمایش‌های استریپ	۲۹
فصل چهارم: تجزیه و تحلیل نتایج.....	۳۱
۱-۴- مقدمه	۳۲
۲-۴- تأثیر پارامترهای مهم بر فروشویی قلیایی با هیدروکسید سدیم.....	۳۲

- ۳-۴- تأثیر پارامترهای مهم بر استخراج با حلال آلی سرب ۳۵
- ۳-۴-۱- تأثیر pH ۳۵
- ۳-۴-۲- تأثیر دما ۳۶
- ۳-۴-۳- تأثیر غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات ۳۷
- ۳-۴-۴- تأثیر زمان ۳۸
- ۳-۴-۵- تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_0/V_a) ۳۹
- ۳-۴-۶- تأثیر هم‌افزایی حلال‌های آلی بر استخراج سرب (II) ۴۰
- ۳-۴-۷- تعیین مقادیر آنتالپی (ΔH)، انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) ۴۳
- ۳-۴-۸- ترسیم ایزوترم استخراج و نمودار مک کیب-تیل برای استخراج با حلال آلی سرب ۴۶
- ۴-۴- تأثیر پارامترهای مهم بر استریپ سرب ۴۸
- فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۵۳
- ۵-۱- جمع‌بندی ۵۴
- ۵-۲- نتیجه‌گیری ۵۴
- ۵-۳- پیشنهادها ۵۶
- منابع ۵۹

فهرست شکل‌ها

- شکل ۴-۱. تأثیر pH بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.....۳۶
- شکل ۴-۲. تأثیر دما بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.....۳۷
- شکل ۴-۳. تأثیر غلظت حلال آلی بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.....۳۸
- شکل ۴-۴. تأثیر زمان بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.....۳۸
- شکل ۴-۵. تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه.....۳۹
- شکل ۴-۶. تأثیر نسبت هم‌افزایی (TBP/D2EHPA) بر نرخ استخراج سرب (%) تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH (۳-۴,۵)، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ و دپای ۰/۵ مول بر لیتر، نسبت فاز آلی به فاز آبی یک و زمان ۲۰ دقیقه.....۴۱
- شکل ۴-۷. تأثیر نسبت هم‌افزایی (TBP/CYANEX272) بر نرخ استخراج سرب (%) تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH (۳-۴,۵)، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ و سیانکس ۲۷۲ ۰/۰۱ مول بر لیتر، نسبت فاز آلی به فاز آبی یک و زمان ۲۰ دقیقه.....۴۲
- شکل ۴-۸. ارتباط بین ضریب توزیع (D) و دما (T).....۴۴
- شکل ۴-۹. ایزوترم استخراج سرب (II) به وسیله حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ مولار رقیق شده در کروژین.....۴۷
- شکل ۴-۱۰. نمودار مک‌کیب-تیل برای استخراج سرب (II) با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ مولار رقیق شده در کروژین در نسبت فاز آبی به فاز آلی ۱.....۴۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱. نتایج آنالیز کمی نمونه تهیه شده از کانه اکسید سرب و روی کم عیار معدن گوشفیل ۲۵
- جدول ۴-۱. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم ۳۳
- جدول ۴-۲. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم ۳۳
- جدول ۴-۳. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم ۳۴
- جدول ۴-۴. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم ۳۴
- جدول ۴-۵. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استخراج سرب (%) برای استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از مخلوط دو تایی تری بوتیل فسفات و دپا (هر دو رقیق شده در کروزین) ۴۰
- جدول ۴-۶. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استخراج سرب (%) برای استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از مخلوط دو تایی تری بوتیل فسفات و سیانکس ۲۷۲ (هر دو رقیق شده در کروزین) ۴۲
- جدول ۴-۷. غلظت اندازه‌گیری شده فلز سرب (II) (میلی‌گرم بر لیتر) در فازهای آبی و آلی پس از استخراج با حلال آلی سرب در دماهای مختلف تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ ۴۳
- جدول ۴-۸. نتایج محاسبه ضرایب توزیع (D) با استفاده از تأثیر تغییرات دما بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ ۴۴
- جدول ۴-۹. غلظت اندازه‌گیری شده فلز سرب (II) در فازهای آبی و آلی پس از استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات در نسبت‌های فاز آلی به آبی مختلف تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه ۴۷
- جدول ۴-۱۰. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک ۴۹

جدول ۴-۱۱. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک..... ۴۹

جدول ۴-۱۲. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک..... ۵۰

جدول ۴-۱۳. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک..... ۵۰

فصل اول: کلیات پژوهش

۱-۱- مقدمه و تعریف مسئله

سرب، عنصر شماره ۸۲ که در جدول تناوبی با علامت (Pb) نشان داده می‌شود، یکی از فلزهای پایه در صنعت مدرن و رایج‌ترین فلز غیرآهنی در جهان بعد از آلومینیوم، مس و روی است. امروزه با توجه به کاهش ذخایر پرعیار مواد معدنی به‌ویژه از نوع فلزی و اقتصادی شدن استخراج و فرآوری مواد معدنی کم عیار، کانسنگ‌های فلزی با عیار پایین از اهمیت بالایی برخوردار شده‌اند. کانسنگ‌های کم عیار سرب و روی نیز از جمله این ذخایر هستند (Jiang et al., 2009; Zhang et al., 2016). هم‌چنین به‌دلیل بالا بودن قیمت کنسانتره و عیار مناسب روی در خاک خام، برای تولید روی عمدتاً از خاک خام یا مخلوط آن با کنسانتره استفاده می‌شود که از روش‌های هیدرومتالورژی برای تولید آن استفاده می‌گردد (Xiang et al., 2014). بحث باطله‌های حاصل از فرآیند فروشویی روی، این صنعت را با چالش‌های متعددی روبرو ساخته است. این باطله‌ها حاوی مقادیر زیادی سرب می‌باشند که بازیابی سرب موجود، علاوه بر رفع تبعات زیست محیطی حاصل، با توجه به افزایش قیمت آن و موارد مصرف متعدد این فلز از اهمیت خاصی برخوردار است (Li et al., 2017). با توجه به راندمان بالای فرآیند فروشویی قلیایی، در حال حاضر به عنوان یک انتخاب منطقی برای جداسازی کمپلکس‌های اکسیدی-سولفیدی سرب از سایر ناخالصی‌های موجود در باطله‌های حاصل از فرآیند فروشویی روی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Erdem & Yurten., 2015). از طرفی یکی از روش‌های خالص‌سازی محلول فروشویی شده قبل از بازیابی فلز، روش استخراج با حلال آلی (SX) می‌باشد.

تا کنون مطالعه‌های زیادی در زمینه تخلیص^۴ و تغلیظ^۵ کانه‌های اکسیدی و سولفیدی سرب انجام شده است، با این وجود پیشرفت‌ها در این زمینه اندک بوده است. به طور معمول کانه‌های سرب

¹ Leaching

² Lead oxide-sulfide complexes

³ Solvent Extraction

⁴ purification

⁵ Concentration

با روش پیرومتالورژی پرعیارسازی می‌شوند. این در حالی است که در این روش بازیابی فلز پایین، هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالا و آلودگی‌های زیست محیطی فراوانی ایجاد می‌شود. در حالی که روش‌های هیدرومتالورژی برای بازیابی مواد با ارزش به‌ویژه برای کانی‌ها و ذخایر کم عیار کارایی بالایی دارند. سیستم استخراج با حلال آلی یکی از روش‌های خالص‌سازی و پرعیارسازی در هیدرومتالورژی بوده و همان‌طور که گفته شد تأثیر بسیار زیادی در افزایش نرخ بازیابی فلز دارد (Baba & Adekola., 2103). مرحله استخراج که فرآیند انتقال فلز از فاز آبی (محللول حاوی فلز) به فاز آلی (حلالی آلی) است، اولین و مهم‌ترین مرحله خالص‌سازی کانه از جمله کانه سرب به روش استخراج با حلال آلی است که نیاز به دانش و تجربه کافی از دیدگاه ترمودینامیکی و مکانیزم خالص‌سازی کنترل شده کانی‌ها دارد. همچنین آشنایی با چگونگی تعیین پارامترهای مؤثر در خالص‌سازی و نوع تأثیر آنها بر سینتیک واکنش از جمله مبانی اصولی عملیات خالص‌سازی به شمار می‌آید.

۲-۱- هدف تحقیق

در فرآیند فروشویی سرب، سرب به‌دست آمده دارای خلوص پایینی است. سیستم استخراج با حلال آلی یک روش مناسب برای بالا بردن خلوص محصول می‌باشد. بنابراین، در این پایان‌نامه، بر خالص‌سازی و پرعیارسازی کمپلکس‌های اکسیدی-سولفیدی سرب از سایر ناخالصی‌ها با استفاده از سیستم استخراج با حلال آلی، از یک محللول فروشویی شده قلیایی حاوی سرب به‌وسیله هیدروکسید سدیم و توسعه یک مسیر ساده برای بازیابی بهتر هیدرومتالورژی این فلز، تمرکز شده است.

۳-۱- ضرورت انجام تحقیق

در گذشته، بازیابی کانه‌های کم‌عیار معمولاً به روش سنتی فلوتاسیون انجام می‌شد، اما بازیابی آنها به صورت فروشویی دارای بازدهی بیشتر و مؤثرتری است، از طرفی یکی از روش‌های خالص‌سازی محللول فروشویی شده، قبل از بازیابی فلز، روش استخراج با حلال آلی می‌باشد که این روش در افزایش

نرخ بازیابی فلز مورد نظر بسیار مؤثر است. تحقیق‌های اندکی در زمینه پرعیارسازی و خالص‌سازی کانه‌های کم عیار اکسیدی و سولفیدی سرب و باطله‌های فروشویی حاوی سرب به دلیل پیچیدگی‌های کانی‌شناسی و ماهیت شیمیایی واکنش‌های انجام شده در فرآیند پرعیارسازی و خالص‌سازی، صورت پذیرفته است. بنابراین در این پایان‌نامه به بررسی استفاده از هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل فروشویی در فرآیند بازیابی سرب از پسماند فروشویی روی و همچنین استخراج سرب از محلول فروشویی شده با استفاده از روش استخراج با حلال آلی پرداخته می‌شود. نهایتاً بعد از تعیین شرایط بهینه استخراج با حلال، فرآیند استریپینگ^۱ سرب انجام خواهد شد، همچنین از تری بوتیل فسفات به‌عنوان استخراج کننده سرب مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که کارخانه فرآوری سرب و روی باما که تأمین کننده اصلی آن معدن گوشفیل می‌باشد، دارای دپوی دو میلیون تنی با عیار روی ۸ درصد به صورت کربناته و عیار سرب ۲ درصد است و با توجه به قیمت جهانی سرب و اقتصادی شدن استخراج و فرآوری ذخایر با عیار پایین‌تر در معدن گوشفیل، به نظر می‌رسد که فرآوری این ذخایر می‌تواند منجر به تولید کنسانتره سرب با صرفه اقتصادی شود و از هدر روی منابع معدنی جلوگیری کند، به‌عنوان مطالعه موردی استفاده می‌شود.

۱-۴- منابع فلز سرب

در طبیعت دو عنصر سرب و روی، اغلب با هم همراهند. نزدیک به ۷۰ درصد سرب معدنی از کانه‌های مخلوط سرب و روی که به‌طور معمول مقادیر روی آنها بیشتر از سرب است، تولید می‌شود. نزدیک به ۲۰ درصد از تولید سرب مربوط به کانه‌های مخلوطی است که مقدار سرب در آنها از روی بیشتر است و ۱۰ درصد بقیه تولید سرب در رابطه با کانی‌های مس‌دار است. تا کنون بیش از ۱۳۰ نوع کانه‌ی سرب کشف شده که مهم‌ترین آنها، گالن (PbS)، آنگلیزیت (PbSO₄) و سروزیت (PbCO₃) هستند (Moradi & Monhemius., 2011). به‌علاوه کانی‌های روی‌دار مانند اسفالریت (ZnS)، اسمیت‌زونیت

¹stripping

(ZnCO₃)، ویلمیت (Zn₂SiO₄) و همی‌مورفیت (Zn₄Si₂O₇(OH).H₂O) نیز اغلب با سرب همراه هستند.

۱-۵- کاربرد فلز سرب

به دلیل کاربردهای فراوان سرب، تهیه آسان آن، کاربرد آسان، انعطاف‌پذیری، چکش‌خواری بالا، پالایش راحت و غیره، حداقل از ۷۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بشر می‌باشد. از موارد کاربرد سرب می‌توان استفاده در سازه‌های ساختمانی، رنگدانه‌های مورد استفاده در لعاب سرامیک، لوله‌های انتقال آب، باتری‌های سربی، تولید آلیاژهای مختلف، روپوش کابل‌ها، به عنوان افزودنی به سوخت و غیره نام برد. با توجه به تحقیق‌های گذشته فقط صنعت باتری‌سازی به‌طور تقریبی حدود ۸۰٪ از مصرف سرب را به خود اختصاص می‌دهد (Jha et al., 2012؛ Feng et al., 2015).

۱-۶- روش استخراج با حلال آلی

۱-۶-۱- تعریف استخراج با حلال آلی

روش استخراج با حلال آلی یک فرآیند شیمیایی است که شامل دو مرحله استخراج و استریپینگ می‌باشد. در مرحله‌ی استخراج، فلزهای موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی فلزی با یک ماده‌ی آلی واکنش می‌دهند. لذا اجزای فلزی، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شوند. فلزات در فاز آلی با اتم‌های کربن به‌صورت ترکیبات آلی فلزی پیوند ندارند اما با اکسیژن، ازت، گوگرد و یا هیدروژن با یک پیوند کوئوردینانسی (داتیو) ارتباط دارند. واکنش‌های شیمیایی عکس روش استخراج را استریپینگ می‌گویند.

روش استخراج با حلال آلی یک فرآیند پیوسته بوده و فقط برای محلول‌های صاف و نسبتاً غلیظ به کار می‌رود و هزینه آن متوسط است و برای تعداد زیادی از فلزات به‌طور وسیع کاربرد دارد.

این روش به‌ویژه برای سطوح آلودگی بسیار بالا و زمانی که افزایش خلوص فلز مورد نظر باشد، کاربرد دارد (حبشی، ۱۳۹۳).

روش استخراج با حلال آلی برای اولین بار در هیدرومتالورژی در پروژه مانهاتان^۱ برای تولید بمب اتمی به‌کار رفت. یک کارخانه‌ی صنعتی نیز برای تهیه محلول نیترات اورانیل با خلوص بالا در آمریکا ساخته شد. در این کارخانه، کنسانتره اورانیوم با عیار بالا در اسید نیتریک حل شده و اورانیوم به‌طور انتخابی به‌وسیله اتر، استخراج و سپس با آب به فاز آبی برگردانده می‌شود (استریپینگ) تا محلول غلیظ شده از نیترات اورانیل خالص به‌دست آید. این روش به‌تدریج برای دیگر فلزات گران‌قیمت مانند پلوتونیوم، توریم، نیوبیم، تانتالم، زیرکونیوم، هافنیم، برن، بریلیوم و نهایتاً مولیبدین با بهبود روش‌های مذکور ادامه یافت. مرحله‌ی دوم در دهه‌ی ۱۹۶۰ اتفاق افتاد زمانی که روش استخراج با حلال آلی برای اولین بار برای استخراج فلز نسبتاً ارزان مس به‌کار رفت. در حال حاضر، تکنولوژی روش استخراج با حلال آلی دارای گسترش وسیع، مقبولیت خوب و راندمان بالایی است (حبشی، ۱۳۹۳).

۱-۶-۲- تاریخچه استخراج با حلال آلی و فروشویی سرب

در سال‌های اخیر پژوهش‌های فراوانی (McDonald et al., 1978 and etc.) به‌منظور توسعه روش استخراج با حلال آلی برای افزایش نرخ استخراج سرب انجام شده است که همه آنها بر استفاده از حلال‌های آلی مختلف استوار بودند. علاوه بر این در سال‌های اخیر نیز تعدادی تحقیق در مورد بازیابی سرب به‌وسیله فروشویی قلیایی و اسیدی (Nagib & Inoue., 2000 and etc.) از کانه و باطله‌های حاوی سرب انجام شده است.

این تحقیق‌ها نشان می‌دهند که: ۱- کانه‌های موجود در طبیعت و هم‌چنین باطله‌های حاصل از فرآیند فروشویی، ناخالصی‌های بسیاری مانند آهن، سیلیس، کلسیم و غیره، را همراه با خود دارند که این ناخالصی‌ها تأثیر زیادی بر کیفیت محصول نهایی می‌گذارند، ۲- برای باطله و کانه‌های اکسیدی کم

¹ Manhattan project

عیار سرب، به‌ویژه آنهایی که حاوی محتوی بالای آهن، کلسیم، منیزیم، کلرید و کربنات هستند، سیستم فروشویی قلیایی به‌طور کلی انتخابی‌تر و دارای مزایایی چون (بازیابی کمتر ناخالصی‌ها، سادگی فرایند پرعیارسازی و خالص‌سازی، هزینه کمتر و غیره) است، ۳- سیستم استخراج با حلال آلی یکی از روش‌های خالص‌سازی و پرعیارسازی در هیدرومتالورژی بوده و تأثیر بسیار زیادی در افزایش نرخ کلی بازیابی فلز دارد و ۴- بهترین و پرکاربردترین حلال آلی برای استخراج فلز سرب از محلول حاوی سرب همراه با سایر ناخالصی‌ها، تری بوتیل فسفات (TBP) می‌باشد.

۱-۷- ساختار پایان نامه

این پایان‌نامه در ۵ فصل تنظیم شده است، در فصل اول به مقدمه‌ای از تحقیق، ضرورت انجام تحقیق و معرفی مختصری از ماده معدنی مورد مطالعه پرداخته شد. به منظور مطالعه و دستیابی به اهداف تحقیق نیاز به موضوع‌ها، تئوری‌های تحقیق و مروری بر کارهای انجام شده قبلی است که در فصل دوم ارائه می‌شود. در فصل سوم، مواد و تجهیزات مورد نیاز و شرح روش آزمایشگاهی بیان می‌شود. در فصل چهارم، نتایج و تجزیه و تحلیل نتایج ارائه می‌شود و در نهایت نتیجه‌گیری و پیشنهادهای تحقیق در فصل پنجم آورده خواهد شد.

فصل دوم: پیشینه پژوهش

۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده قبلی

با توجه به اهداف تحقیق که مطالعه امکان استخراج با حلال آلی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم و ارزیابی پارامترهای مؤثر بر عملکرد فرآیند است، تعدادی از مهم‌ترین تحقیقات مرتبط در سال‌های اخیر در ادامه معرفی می‌شوند.

مک دونالد و همکاران (۱۹۷۸)، از سیستم استخراج با حلال آلی با استفاده از حلال‌های آلی (Aliquat 336-S and Alamine 336) برای جداسازی سرب از محلول‌های آبی کلریدی استفاده کردند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت حلال‌های آلی با میزان استخراج سرب رابطه مستقیم دارد به طوری که استخراج یون‌های سرب تا بیش از ۸۰٪ با استفاده از Alamine 336 (۵٪) یا Alaquat 336- (۵٪) S با نسبت حجمی برابر افزایش یافت و عملیات استخراج نیز سریع‌تر و ساده‌تر شد. در نهایت از چند عامل مختلف برای استریپ سرب استفاده شد که با توجه به نتایج مشخص شد که EDTA^۱ بهترین عامل برای استریپ سرب است (McDonald et al., 1978).

با توجه به کارهای هولدیچ و لاوسون (۱۹۸۵)، استخراج حلالی سرب از محلول‌های کلریدی با استفاده از حلال آلی دپا (D2EHPA)، انجام شده است. نتایج حاصل نشان داد که با استفاده از حلال آلی دپا سرب موجود در محلول کلریدی به سرعت استخراج می‌شود (Holdich & Lawson., 1985).

تحقیقات ماسانا و همکاران (۱۹۸۷) به منظور استخراج با حلال آلی سرب به وسیله تری لوریل آمونیوم کلرید محلول در تولوئن^۲ از محلول کلریدی انجام شد. در این کار از محلول‌های کلریدی با غلظت‌های مختلف استفاده شد که هدف از آن بررسی تأثیر غلظت محلول آبی کلریدی بر میزان استخراج سرب به وسیله تری لوریل آمونیوم کلرید محلول در تولوئن و نیز تعیین نوع حلال آلی برای فرآیند استخراج بود (Masana et al., 1987).

¹ Ethylenediaminetetraacetic acid

² Trilaurilammonium Chloride dissolved in toluene

اینوئه و همکاران (۱۹۹۰) از سری مشتق‌های آلکیلی^۱ (BPHA) برای استخراج سرب دو ظرفیتی و مس دو ظرفیتی استفاده کردند. این مشتق‌ها بیشتر بر پایه N-p-Alkyloxybenzoyl-Phenylhydroxylamine و هم‌چنین لیپوفیل بودند. در این تحقیق، رفتار استخراج این یون‌های فلزی از محلول‌های قلیایی قوی با این استخراج‌کننده‌ها، بررسی شد. نتایج کلی نشان داد که افزایش تعداد کربن این گروه مشتقات آلکیلی تأثیری بر ثابت استخراج این فلزها نداشت (Inoue et al., 1990).

وود و همکاران (۱۹۹۷)، فاکتورهای تأثیر گذار شامل غلظت حلال آلی، غلظت محلول آبی نیتراته و هویت آنیون غالب در فاز آبی را بر استخراج با حلال آلی سرب و استرونیوم به‌وسیله‌ی 18-Crown-6^۲ مورد بررسی قرار دادند. نتایج کلی نشان داد که جداسازی بیش از ۹۹٪ سرب و استرونیوم از محلول با توجه به تأثیر فاکتورهای گفته شده با ۳ الی ۴ مرحله استخراج امکان پذیر است. در نهایت سرب و استرونیوم استخراج شده با عامل نیتریک اسید رقیق شده، استریپ می‌شوند (Wood et al., 1997).

داپا و همکاران (۱۹۹۹)، عملکرد حلال آلی $Zn(HMDC)_2$ در فرآیند استخراج با حلال آلی سرب دو ظرفیتی از محلول اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک درون DIBK را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که حلال آلی $Zn(HMDC)_2$ می‌تواند یک استخراج‌کننده مناسب برای جداسازی سرب از دیگر عناصر موجود در محلول آبی باشد (Dapaah et al., 1999).

تحقیق‌های منویو و همکاران (۲۰۰۱) به‌منظور استخراج مؤثر سرب (II) از محلول آبی اسید فسفریک با استفاده از حلال آلی $CYANEX\ 302$ انجام شد. نتایج کلی نشان داد که میزان غلظت اسید فسفریک عامل بسیار مهمی در استخراج هرچه قوی‌تر سرب است. در این تحقیق داده‌های تجربی با استفاده از برنامه‌ی کامپیوتری LETA-GROP به‌صورت عددی تبدیل شده و آنها را می‌توان با فرض

¹ N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine

² DtBuCH₁₈C₆

³ Zinc hexamethylenedithiocarbamate

⁴ bis(2,4,4-trimethyl- pentyl) monothiophosphinic acid

گونه‌های استخراجی که شامل سری کمپلکس‌های ($PbR_2(HR)$, $PbR_2(HR)_2$, $PbR_2(HL)_2$) بوده که در آن HR، bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinic acid و HL، bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid است، تفسیر نمود. استفاده از تئوری بروملی برای محاسبه ضرایب فعالیت از نتایج حاصل از تبدیل عددی داده‌ها، تعیین استوکیومتری گونه‌های استخراج شده را امکان پذیر نمود. کمپلکس‌های مخلوط را نیز می‌توان به صورت $PbL_2(HR)_2$ فرموله نمود. در نهایت با استفاده از تئوری بروملی، ثابت‌های استخراج $PbR_2(HR)_2$ و $PbR_2(HL)_2$ با غلظت اسید فسفریک هم‌بسته شدند و مقادیر ثابت ترمودینامیکی این دو کمپلکس نیز مشخص شد (Menoyo et al., 2001).

با توجه به کارهای هیونه و تاکانا (۲۰۰۳)، یک فیبر الیاف ابریشمی اشباع شده با دپا^۱ (D2EHPA) (SIF) با استفاده از یک روغن تجاری و به‌وسیله یک روش مرطوب آماده شده و قابلیت آن برای حذف یون‌های فلزی بیسموت (III)، کادمیوم (II)، کبالت (II)، مس (II)، آهن (III)، نیکل (II)، سرب (II) و روی (II) از محلول آبی نیتراته، درمقایسه با رزین اشباع شده با D2EHPA (SIR) و حلال آلی D2EHPA محلول در یک حلال آلی ناقطبی (SX)، که مقدار D2EHPA در هر سیستم یکسان بود، بررسی شد. نتایج نشان داد که: ۱- حذف هر فلز به‌وسیله‌ی سیستم SIF به مانند دو سیستم دیگر، از طریق تبادل کاتیونی بود، ۲- مقدار پی‌اچ در حذف ۵۰٪ فلز، pH_{50} ، به‌وسیله‌ی سیستم SIF در جهت $Fe < Bi < Zn < Pb < Cd < Cu < Co < Ni$ ، افزایش یافت، ۳- مقدار pH_{50} برای هر فلز در جهت $SIF < SIR < SX$ افزایش یافت، ۴- ظرفیت استخراج روی با سیستم SIF، یک‌ونیم برابر سیستم SIR است. نرخ جداسازی برای کادمیم، مس، سرب و روی در جهت $SX > SIF > SIR$ کاهش یافت. در نتیجه سیستم SIF نسبت به دو سیستم دیگر از نظر مقدار D2EHPA مورد نیاز برای دستیابی به یک درصد خاص از جداسازی، با صرفه‌تر است و بازدهی بالاتری دارد (Huynh & Takana., 2003).

¹ Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) impregnated fiber (SIF)

تحقیق‌های دشتی و همکاران (۱۳۸۳)، به‌منظور بازیابی سرب از پسماند حاصل از انحلال ماده معدنی اکسید روی انجام شد. در این تحقیق، بازیابی سرب از پسماند حاصل از فروشویی فرایند الکترولیتی روی به روش سولفوراسیون-فلوتاسیون در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد، که در آن ابتدا پسماند فروشویی جهت حذف روی فروشویی می‌شود. در این مرحله بالاترین حذف روی در pH پایین صورت می‌گیرد. در مرحله سولفوراسیون-فلوتاسیون تأثیر غلظت سولفور سدیم، غلظت کلکتور و pH بررسی شده است. در این مرحله غلظت سولفور سدیم بیش‌ترین تأثیر را بر روی بازیابی سرب دارد. انجام نرمه‌گیری پیش از فلوتاسیون برای بالا بردن بازیابی سرب ضروری می‌باشد. طبق نتایج، با استفاده از نرمه‌گیری و یک مرحله شستشو، بازیابی و عیار سرب در کنسانتره به ترتیب ۶۶٪ و ۴۱،۳۲٪ بدست آمد (دشتی و همکاران، ۱۳۸۳).

درا و همکاران (۲۰۰۴) از رزین‌های اشباع شده آلی XAD7 (SIR) به‌منظور استخراج سرب (II) از محلول‌های نیتراته استفاده کردند. رزین مورد نظر به‌وسیله‌ی اشباع شدن XAD7 با استفاده از سه استخراج‌کننده‌ی ارگانوفسفره به نام DEHPA، IONQUEST 801 و CYANEX 272، آماده شد. عملیات اشباع XAD7 با یک میل ترکیبی بیشتر به DEHPA نسبت به دو استخراج‌کننده‌ی دیگر مشخص شده است. مطالعه‌های دسته‌ای جذب سطحی نشان داد که جذب سطحی فلز با تغییر pH محلول آبی، افزایش می‌یابد و بهترین جذب که بیش از ۹۵٪ است برای DEHPA و IONQUEST 801 به ترتیب در محدوده‌ی پی اچ (۲،۷۵-۳) و (۳،۵-۳،۷۵) و حدود ۷۰٪ برای CYANEX 272 در محدوده-ی pH (۴،۵-۴،۷۵) به‌دست آمد. در نهایت، یک مدل تعادل برای تحلیل توزیع داده‌ها پیشنهاد شد (Draa et al., 2004).

فینزگار و لستن (۲۰۰۶) از محلول EDTA برای فروشویی چند مرحله‌ای خاک‌های آلوده به سرب و روی استفاده کردند. در این تحقیق از سه نمونه خاک برای انجام آزمایش استفاده شده است.

نتایج نشان داد که محلول EDTA برای استخراج سرب نسبت به روی مناسب تر بوده، به طوری که استخراج سرب تا ۸۸٪ می رسد اما حداکثر میزان استخراج روی ۷۵٪ بود (Finzgar & Lestan., 2006).

تحقیق‌های عبدالهی و همکاران (۱۳۸۶) به منظور بررسی بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند فروشویی کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی انجام شده است. پس از مطالعه-های اولیه شناسایی نمونه از کارخانه دندی (زنجان) و تشخیص فاز سولفات‌ها برای سرب موجود در باطله، مطالعه‌های آزمایشگاهی برای بازیابی سرب از نمونه‌ها انجام شده است. روشی که در این تحقیق به منظور بازیابی سرب از باطله‌های فروشویی روی مورد بررسی قرار گرفت روش فروشویی با آب نمک موسوم به روش شوراب‌شویی بود. در این روش، باطله فروشویی روی به طور مستقیم تحت عملیات فروشویی با آب نمک در مجاورت اسید کلریدریک قرار گرفت. عوامل مؤثر بر فرآیند فروشویی و مقادیر بهینه آن‌ها به این شرح تعیین شد: زمان فروشویی: ۳۰ دقیقه، pH پالپ: ۱، چگالی پالپ: ۵۰ گرم بر لیتر، سرعت همزدن: ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، دمای فرآیند: ۲۰ درجه سانتی‌گراد. تحت این شرایط میزان بازیابی سرب ۹۵/۲۲ درصد به دست آمد (عبدالهی و همکاران، ۱۳۸۶).

چن و همکاران (۲۰۰۹) فاکتورهای تأثیرگذار شامل اندازه‌ی کانه، دمای فروشویی، زمان نگهداری، غلظت قلیایی و نسبت مایع به جامد (حجم/وزن) (L/S) بر فروشویی کانه‌های اکسید روی همی‌مورفیت دیرگداز $[Zn_4(Si_2O_7)(OH).H_2O]$ با محلول هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد وقتی که کانه در ابعاد ۶۵-۷۶ میکرون برای ۲ ساعت در ۳۵۸ درجه کلین در حضور ۵ مول بر لیتر هیدروکسید سدیم با نسبت مایع به جامد ۱۰ به ۱ فروشویی می‌شوند، نرخ فروشویی Zn، Al، Pb و Cd به ترتیب حدود ۷۳٪، ۴۵٪، ۱۱٪ و ۵٪ با میزان Fe کمتر از ۱٪ به دست می‌آید. همچنین بررسی پارامتر سرعت نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی ۴۵/۷ کیلوژول بر مول تعیین می‌شود. این رفتار نشان‌دهنده‌ی کنترل فرآیند فروشویی قلیایی کانه‌های اکسید روی همی‌مورفیت دیرگداز توسط واکنش‌های شیمیایی است (Chen et al., 2009).

لیو و همکاران (۲۰۱۱) یک فرآیند هیدرومتالورژیکی برای تولید کنسانتره‌ی روی و سرب از کانه‌های اکسیدی روی کم‌عیار به روش فروشویی قلیایی با ترسیب سولفید دو مرحله‌ای سولفیدهای سرب و روی، توسعه داده‌اند. کانه اکسید شده روی کم‌عیار ابتدا برای اندازه کوچکتر از ۰/۲ میلی‌متر آسیا شد، سپس در ۹۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۲۰ دقیقه در محلول هیدروکسید سدیم فروشویی شد، که هر دو فلز روی و سرب به طور مؤثر استخراج شدند. کنسانتره‌ی سرب به طور انتخابی و کمی از محلول لیچ توسط افزودن سولفید سدیم به عنوان رسوب‌دهنده تولید شد. کنسانتره‌ی روی در روش یکسان از محلول خالی از سرب به دست آمد. شرایط بهینه‌ی ترسیب سرب، نسبت وزنی $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$ ۱/۸، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه و برای ترسیب روی، نسبت وزنی $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$ ۲/۴، دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۸۰ دقیقه بود. در نهایت، آن‌ها یک آزمایش هم در مقیاس بزرگ انجام دادند و دریافتند که استخراج کلی سرب و روی هر دو بالای ۸۰٪ به دست می‌آید. بنابراین کیفیت کنسانتره‌های سرب و روی به دست آمده در شرایط بهینه می‌تواند نیازهای صنعتی را برای فرآیندهای تشویه برآورده کند. همچنین، آن‌ها گزارش دادند که از دست دادن هیدروکسید سدیم بسیار ناچیز است و مصرف اصلی مواد شیمیایی مربوط به سولفید سدیم است (Liu et al., 2011).

مرادی و مونه‌میوس (۲۰۱۱) تحقیقی در رابطه با مسائل و راه‌حل‌های کانه‌های ترکیبی سولفیدی-اکسیدی سرب و روی انجام دادند. نتایج آزمایش‌های انجام شده در مقیاس آزمایشگاهی ارائه شده است، که در آن انحلال کانه مختلط در اسید سولفوریک بدون عامل‌های اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که ۹۹٪ استخراج روی از قسمت اکسیده نمونه‌ی کانه در زمان ۴۵ دقیقه اول تحت شرایط بهینه $\text{pH}=0/61$ ، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، دور همزنی ۸۰۰ دور بر دقیقه، اندازه ذرات ≥ 125 میکرون و چگالی پالپ ۳۳۰ گرم بر لیتر فروشسته می‌شود. همچنین تأثیر اندازه ذرات، pH ، دما، سرعت همزنی و برهم‌کنش‌های بین سرعت همزنی و چگالی پالپ، دما و چگالی پالپ، دما و سرعت همزنی، به ترتیب بیش‌ترین درجه‌ی اهمیت را در نرخ استخراج روی دارند. به‌علاوه بررسی سینیتیک

انحلال نشان داد که فرآیند فروشویی ابتدا به وسیله واکنش شیمیایی و سپس به دنبال آن به وسیله فرآیندهای انتقال (نفوذ) کنترل می‌شود (Moradi and Monhemius., 2011).

تحقیق‌های آن و لی (۲۰۱۱) به منظور جداسازی قلع، آنتیموان، بیسموت، آرسنیک، مس، سرب و روی از محلول اسید کلریدریک به وسیله تری بوتیل فسفات انجام شد. این تحقیق یک مطالعه پایه برای بازیابی قلع از باطله به وسیله فرآیند هیدرومتالورژیکی بود که در طی آن قلع از محلول اسید کلریدریک، فروشویی شده و سپس قلع از محلول فروشویی شده حاوی فلزهایی از قبیل آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، مس، روی و سرب، تخلیص شد. شرایط بهینه برای فرآیند جداسازی با استفاده از فاکتورهای جداسازی قلع در مقابل هر یک از ناخالصی‌های فلزی نشأت گرفته از غلظت‌های مختلف اسید کلریدریک و سدیم کلراید در محلول آبی، و تری بوتیل فسفات در فاز آلی، به دست آمد. اسکرابینگ^۱ ناخالصی‌های فلزی از محلول آلی اشباع شده با استفاده از غلظت‌های مختلف اسید کلریدریک مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که سرب، بیسموت، مس، روی و سرب به وسیله اسکرابینگ با اسید کلریدریک ۸ مولار از فاز آلی پس از فروشویی محلول اسید کلریدریک (۶-۷) مولار، جداسازی شدند. در نهایت، خلوص محلول استریپ شده حاوی قلع ۹۸,۹٪ و بازیابی قلع ۶۷,۹٪ شد (Ahn & Lee., 2011).

کانژک و همکاران (۲۰۱۲)، فاکتورهای تأثیر گذار شامل pH، زمان هم‌زنی، غلظت‌های حلال آلی، پیراینده^۲ و رقیق کننده^۳ بر جداسازی سرب از محلول آبی به وسیله سیستم استخراج با حلال آلی با TCRA^۴ مورد بررسی قرار دادند. استوکیومتری کمپلکس‌های لیگاند فلزی به وسیله تحلیل‌های شیب به دست آمد. طبق نتایج، بهترین بازدهی استخراج با زمان هم‌زنی یک ساعت، pH ۵/۵، فاز آلی شامل (RCOOH)₄ به عنوان استخراج کننده، n-decanol (۲۰٪ حجمی) به عنوان فاز آلی پیراینده و

¹ Scrubbing

² Purifier

³ Diluent

⁴ TETRACARBOXYLRESORCIN[4]ARENE

کلروفرم به عنوان رقیق کننده، به دست آمد که تحت این شرایط درصد جداسازی سرب (II) بیش از یون های کادمیم (II) و روی (II) با ضرایب انتخابی به ترتیب برابر با ۲۳,۴ و ۵۱,۵ به دست آمد (Konczyk et al., 2012).

بابا و آدکولا در سال (۲۰۱۳)، عملکرد استخراج کننده های (TBP و Cyanex 272) در فرآیند استخراج با حلال سرب و روی معدن گالن واقع در نیجریه بررسی نمودند و نشان دادند که استخراج یون های فلزی با افزایش pH، غلظت استخراج کننده و دما افزایش می یابد و استوکیومتری گونه های فلزی استخراج شده به وسیله TBP به صورت $PbCl_2.TBP$ است. همچنین مقادیر آنتالپی، آنتروپی استاندارد و نیز انرژی آزاد گیبس به ترتیب ۵۲/۷ کیلو ژول بر مول، ۱۵۹/۶ ژول بر مول درجه کلونین و ۵/۰۵- کیلو ژول بر مول به دست آمد که نشان دهنده امکان پذیر بودن استخراج سرب از لحاظ ترمودینامیکی است. آن ها گزارش دادند که جداسازی روی، آهن و سایر ناخالصی ها از سرب از محلول لیچینگ هیدروکلریک ۸/۰۶ مولار که حاوی ۱۷۰۵/۱۱ میلی گرم بر لیتر سرب، ۹۸/۶۷ میلی گرم بر لیتر روی و ۱۳۰/۳۳ میلی گرم آهن است، با استفاده از ترکیبی از روش های ترسیب، سمناسیون و استخراج با حلال امکان پذیر است و آهن بعنوان اولین ناخالصی در pH حدود ۳/۵ با آمونیاک از محلول لیچ ترسیب می شود. همچنین آنها گزارش دادند که از ۱۰ گرم بر لیتر محلول لیچ در دمای اتاق در pH حدود ۵ با ۱ مولار TBP رقیق شده در متیل ایزوبوتیل کتون، درصد استخراج برای سرب ۹۲/۱ درصد بدست می آید در حالیکه درصد استخراج روی در pH حدود ۳ با ۰/۳۲ مولار Cyanex 272 رقیق شده در کروژین ۹۴/۶ درصد بدست می آید. از طرفی نتایج استریپینگ هم نشان داد که با استفاده از حلال آبی هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار (HCl) می توان حدود ۹۴/۵ درصد سرب و ۹۴/۶ درصد روی از فاز آلی استریپ نمود (Baba & Adekola., 2013).

با توجه به کارهای لیو و همکاران (۲۰۱۳)، استخراج سرب، مس و بیسموت به وسیله سیستم

¹ tri-n-Butylphosphate (C₁₂H₂₇O₄P) and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid

استخراج با حلال آلی هم‌افزایی با مخلوط N503 و استخراج کننده‌های ارگانو فسفره‌ی طبیعی^۱ شامل: تری بوتیل فسفات،^۲ EHDEHP و^۳ CYANEX 923، بررسی شد. استوکیومتری استخراج حلالی هم-افزایی با جزئیات به‌وسیله‌ی روش‌های شیب و خط ثابت، با استخراج سرب با N503+EHDEHP به-عنوان یک نماینده، بررسی و به‌دست آمد. همچنین اثر دما بر استخراج با بررسی پارامترهای ترمودینامیکی به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که ۱- N503+EHDEHP، N503+TBP و N503+CYANEX923، اثرهای استخراج هم‌افزایی مختلفی برای Pb^{2+} ، Cu^{2+} و Bi^{3+} دارند. ۲- N503+EHDEHP و N503+CYANEX923، پتانسیل برای جداسازی Pb^{2+} و Bi^{3+} در کسر مولی مناسب استخراج کننده‌ها را دارند و ۳- هر سه مخلوط توانایی جداسازی بالاتری برای Cu^{2+} و Bi^{3+} در مقایسه با N503 تنها، دارند. همچنین استخراج Pb^{2+} با N503+EHDEHP بررسی شد. نتایج نشان داد که ترکیب استخراج شده به صورت $Pb(NO_3)_2 \cdot A_2B_2$ و فرایند استخراج هم‌افزایی یک فرآیند گرماگیر است (Liu et al., 2013).

در تحقیق‌های لیو و همکاران (۲۰۱۴)، بازیابی انتخابی سرب از گرد و غبار اکسید روی با استفاده از یک محلول قلیایی Na_2EDTA ^۴ بررسی شد که در این کار، شرایط بهینه فروشویی نسبت مایع به جامد ۵:۱ میلی‌لیتر بر گرم، سرعت هم‌زدن ۶۵۰ دور بر دقیقه، غلظت Na_2EDTA ۰/۱۲ مول بر لیتر، غلظت اولیه هیدروکسید سدیم ۰/۵ مول بر لیتر، درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی‌گراد و زمان فروشویی ۱۲۰ دقیقه به‌دست می‌آید. در شرایط بهینه، میانگین نرخ فروشویی سرب، روی، فلورید و کلرید به ترتیب ۸۹/۹۲٪، ۰/۹۴٪، ۶۲/۸۴٪ و ۹۰/۰۲٪ بود (Liu et al., 2014).

وانگ و همکاران (۲۰۱۵) در تحقیق درباره‌ی فروشویی سرب از پسماند فروشسته روی در محلول آبی کلرید کلسیم گزارش دادند که بر اساس نتایج آزمایشگاهی، شرایط بهینه واکنش در مقدار

¹ Mixtures of N,N-di(1-methylheptyl) acetamide and neutral organophosphorus extractants

² hexyl phosphonic acid di-2-ethyl ester

³ aliphatic trialkyl phosphine oxide

⁴ Di Sodium Ethylenediaminetetraacetic acid

pH محلول ۱، سرعت همزنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، غلظت محلول آبی کلرید کلسیم ۴۰۰ گرم بر لیتر، نسبت جرم مایع به جامد ۱:۷، دمای فروشویی ۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان فروشویی ۴۵ دقیقه بدست می‌آید. نرخ فروشویی سرب تحت این شرایط، ۹۳/۷۹ درصد با نرخ انحلال آهن ۱۹/۲۸ درصد به دست آمد. در ضمن سیلیکا در واکنش شیمیایی در طی فرآیند فروشویی شرکت نداشت و در پسماند حاصل از واکنش انباشته شد (Wang et al., 2015).

با توجه به کارهای شاهین و اردم (۲۰۱۵)، انحلال پسماند فروشویی روی حاوی ۱۹٪ سرب به شکل کانی انگلیزیت را با توجه به تاثیر پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت هیدروکسید سدیم، زمان فروشویی و درجه حرارت بر بازیابی سرب مورد بررسی شد. نتایج مطالعه نشان داد که تحت شرایط بهینه با استفاده از غلظت هیدروکسید سدیم ۱۱ درصد، نسبت مایع به جامد ۵، دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه، نسبت فروشویی سرب به ۹۹/۶٪ می‌رسد. تجزیه و تحلیل سینتیک اطلاعات آزمایشگاهی نشان می‌دهد که فروشویی در اثر فرآیند نفوذ با انرژی فعال‌سازی ۲/۷۸ کیلوژول بر مول کنترل می‌شود. در نهایت سرب به طور مؤثر از محلول فروشسته باردار با ترسیب شیمیایی توسط عامل‌های شیمیایی Na_2S و CO_2 جدا می‌شود (Şahin and Erdem, 2015).

تحقیق‌های اردم و یورتن (۲۰۱۵) به منظور بررسی سینتیک فروشویی سرب و روی از پسماند کارخانه روی به وسیله هیدروکسید سدیم انجام شد که نتایج حاصل از آن نشان داد که سرب و روی به ترتیب ۸۵/۵۵٪ و ۲۱/۳٪ می‌تواند تحت شرایط بهینه فروشسته شود. همچنین کنترل فرآیند فروشویی سرب و روی با مدل هسته انقباضی با کنترل نفوذ لایه خاکستر مطابقت دارد. مقادیر انرژی فعال‌سازی برای فروشویی سرب و روی به ترتیب ۱۳/۶۴۵ و ۲۲/۵۹ کیلوژول بر مول محاسبه شده است (Erdem and Yurten, 2015).

سلطانی و همکاران (۲۰۱۵)، استخراج سرب با استفاده از ۲-دی بوتیل کربونیل بنزویک اسید^۱ را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها گزارش دادند که ۷۵ درصد یون‌های سرب، تحت شرایط بهینه ۵ میلی‌لیتر فاز آبی، ۱۰۴ M یون سرب، ۰/۱ M کلرید سدیم، pH برابر ۴، فاز آلی ۵ میلی‌لیتر، ۲-دی بوتیل کربونیل بنزویک اسید رقیق شده در دی کلرومتان در مدت زمان ۲۰ دقیقه استخراج می‌شود (Soltani et al., 2015).

با توجه به کارهای فایکو و همکاران (۲۰۱۵)، استخراج مس، سرب و نیکل از محلول اسید کلریدریک به‌وسیله‌ی سیستم استخراج با حلال آلی با Aliquat 336 رقیق شده در متیل ایزو بوتیل کتون بررسی شد. به‌دلیل اینکه آمین‌ها به‌عنوان مولکول‌های آلی قادر به تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی هستند، از آنها برای استخراج یون‌ها از محلول‌های هیدرومتالورژیکی استفاده می‌شود. همچنین تأثیر غلظت اسید کلریدریک و نمک‌هایی چون سدیم کلرید، سدیم یدید و سدیم استات در استخراج سه فلز گفته شده بررسی شد. همه استخراج‌ها از محلول آبی اسید کلریدریک و در حضور سه نمک گفته شده انجام شد. نتایج نشان داد که استخراج مس از محلول حاوی سدیم کلرید از ۱۲٫۵٪ به ۷۶٫۸٪، از محلول حاوی سدیم یدید به ۱۰۰٪ و از محلول حاوی سدیم استات از ۵٫۱٪ به ۸۸٫۲٪ تغییر کرد. همچنین استخراج سرب از محلول حاوی سدیم کلرید از صفر به ۴۸٫۵٪، از محلول حاوی سدیم یدید به ۱۰۰٪ و از محلول حاوی سدیم استات از ۳۲٫۶٪ به ۸۲٫۱٪ رسید و در آخر معلول شد که در محلول‌های سه نمک، استخراج نیکل امکان‌پذیر نیست (F.Faiku et al., 2015).

تحقیق‌های دریاپور و همکاران (۲۰۱۶) به‌منظور استخراج با حلال کادمیوم و روی از محلول سولفات انجام شد که هدف این تحقیق، بررسی پتانسیل امواج فراصوت در طول استخراج با حلال فلزات و مقایسه کارایی آن با یک سیستم مکانیکی هم زده (MSSX) بود. استخراج کننده‌ی آلی استفاده شده در این مطالعه، D2EHPA بوده که در نفت سفید (۲۰٪) در نسبت فاز آلی به آبی یک و دمای ۲۵

¹ Di-butyl carbonyl benzoic acid

² N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride

درجه سانتی گراد، رقیق شد. نتایج به دست آمده نشان داد که حداکثر مقدار استخراج روی و کادمیوم با استفاده از سیستم MSSX در pH ۳ و ۳ بار تماس و زمان ۲۰ دقیقه، به ترتیب ۸۸٪/۷ و ۶۸٪/۲ بدست آمده است (Daryabor et al., 2016).

در مطالعه‌های کیائو و همکاران (۲۰۱۶) فروشویی سرب و کادمیم از خاک آلوده با استفاده از محلول EDTA بررسی شده است. اهداف این تحقیق (۱) رسیدن به شرایط بهینه محلول‌های EDTA برای استخراج سرب و کادمیم از خاک آلوده، (۲) بررسی اثر روش‌های مختلف فروشویی با کارایی تفکیک سرب و کادمیم از ستون‌های حاکی و (۳) تعیین اثرهای فروشویی همراه با EDTA در تفکیک فلزات سنگین و توزیع آنها بود. به همین منظور در این تحقیق از دو سیستم فروشویی پیوسته و متناوب استفاده شد. با توجه به نتایج، کارایی سیستم متناوب مناسب‌تر بوده که در آن میزان استخراج سرب به ۷۸٪/۰۸ (۲۰/۰۵۰۱ میلی گرم) و کادمیم به ۵۷٪/۳۷ (۶/۶۵۰ میلی گرم)، رسید (Qiao et al., 2016).

با توجه به کارهای وچپچسکا و همکاران (۲۰۱۶)، استخراج با حلال آلی سرب (II) از محلول‌های آبی کلریدی و کلریدی-نیتراته با استفاده از استخراج کننده‌های پیریدینی^۱ بررسی و انجام شد. استخراج کننده‌های پیریدینی نوعی از استخراج کننده‌های جدید آگریز هستند. بازدهی بهتر استخراج به غلظت استخراج کننده و کلرید به‌عنوان ساختار استخراج کننده، بستگی دارد. محاسبات نشان داد که سرب (II) موجود در محلول به‌صورت $PbCl_3^-$ و $PbCl_4^{2-}$ و بدون حضور اسیدهای معدنی در ساختار کمپلکس، استخراج شد. در این کار از نوع استخراج کننده پیریدینی استفاده شد که نتایج نشان داد، نوع 3-[1-(hydroxyimine)undecyl]-1-propylpyridinium chloride کارآمدترین استخراج کنندهی سرب است (A.Wojciechowska et al., 2016).

¹ pyridine extractants

۲-۲- جمع‌بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استخراج با حلال آلی و فروشویی قلیایی سرب انجام شده است. اما علی‌رغم این تحقیق‌ها، همچنان مطالعات در زمینه فروشویی قلیایی و استخراج با حلال آلی کمپلکس‌های اکسیدی-سولفیدی کم‌عیار سرب و باطله-های حاوی سرب کم است. از طرفی، هر کانه ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی منحصر به فرد خود را دارد که نشان می‌دهد پارامترهای استخراج حلالی و فروشویی بهینه یک نوع کانه با دیگری متفاوت است. بنابراین در این پایان‌نامه به بررسی استفاده از هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل فروشویی در فرآیند بازیابی سرب از پسماند فروشویی روی و همچنین استخراج سرب از محلول فروشویی شده با استفاده از روش استخراج با حلال پرداخته می‌شود. نهایتاً بعد از تعیین شرایط بهینه‌ی استخراج با حلال، فرآیند استریپینگ سرب انجام خواهد شد.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

با توجه به موضوع پایان نامه که استخراج حلالی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم می باشد، ابتدا باید محلول قلیایی حاوی سرب با توجه به تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی و تعیین شرایط بهینه، آماده شود. آماده سازی محلول شامل ۴ مرحله ۱- آماده سازی نمونه ها و تهیه نمونه ی همگن ، ۲- فروشویی اسیدی نمونه ی اولیه با اسید سولفوریک و سولفات فرو به منظور حذف روی و آهن، ۳- آماده سازی و تهیه نمونه ی دوم از باطله های حاصل از فروشویی اسیدی نمونه ی اول و ۴- فروشویی نمونه ی دوم با هیدروکسید سدیم به منظور تولید محلول قلیایی حاوی سرب است. سپس با توجه به تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی و تعیین شرایط بهینه، فرآیند غنی سازی که شامل استخراج با حلال آلی است بر روی محلول قلیایی حاوی سرب به منظور انتقال سرب از فاز آبی (محلول قلیایی حاوی سرب) به فاز آلی (حلال آلی مناسب) صورت می گیرد. در نهایت با تعیین شرایط بهینه، فاز آلی حاوی سرب آماده شده با یک عامل مناسب، استریپ (انتقال فلز از فاز آلی به آبی) می شود.

۳-۲- آماده سازی نمونه ها و تهیه نمونه ی همگن

نمونه های لازم برای انجام آزمایش ها از دپوی باطله معدن گوشفیل، تهیه شدند. نمونه ها قبل از آماده سازی، ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد در داخل اُون، خشک و سپس توزین شدند. نمونه ها پس از دو مرحله خردایش آزمایشگاهی شامل سنگ شکنی و آسیا آماده شدند. ابتدا نمونه ها با استفاده از سنگ شکن فکی آزمایشگاهی خرد، سپس نمونه ها در آسیای گلوله ای آزمایشگاهی برای رسیدن به ابعاد مورد نظر ۳ بار آسیا و در ادامه ی آن سرنده شده تا ۸۰ درصد ذرات کوچکتر از ۱۵۰ میکرون به دست آیند. پس از آن اقدام به مخلوط کردن نمونه ها، همگن سازی و تقسیم نمودن نمونه ها با استفاده از تقسیم کن ریفل شد. این تقسیم های متوالی تا جایی که نمونه یکسان و همگن به دست آید انجام شد. در نهایت نمونه های معرف به آزمایشگاه برای آنالیز شیمیایی ارسال شد.

¹ Oven

تجزیه کمی ترکیب شیمیایی نمونه‌های معرف توسط فلورسانس اشعه ایکس (XRF)^۱ انجام و نتایج در جدول ۱-۳ لیست شد. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس با استفاده از دستگاه فلورسانس اشعه ایکس فیلیپس زونیک II (۸۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر، کالیبره شده با استاندارد Si) و تجزیه نمونه توسط شرکت دی‌پترونیک (DP)^۳ انجام شد. نمونه با روش نیمه کمی آنالیز شده‌اند. همچنین عناصر سبک‌تر از سدیم قابل شناسایی و اندازه‌گیری نبودند.

جدول ۱-۳. نتایج آنالیز کمی نمونه‌ی تهیه شده از کانه‌ی اکسید سرب و روی کم عیار معدن گوشفیل

ترکیب	درصد وزنی (%)	ترکیب	درصد وزنی (%)
PbO	۴/۱۸	SO ₃	۳/۹۲
ZnO	۸/۲۲	K ₂ O	۲/۳۳
Al ₂ O ₃	۵/۹۹	MgO	۲/۹۱
Fe ₂ O ₃	۱۸/۹۷	MnO	۱/۲۲
BaO	۱۰/۶۴	TiO ₂	۰/۱۷
SiO ₂	۲۱/۷۵	SrO	۰/۸۷
CaO	۱۶/۷۷	Na ₂ O	۰/۱۸

۳-۳- مواد و اجرای روش آزمایش‌ها

۳-۳-۱- مواد و تجهیزات مورد نیاز

برای انجام آزمایش‌های فروشویی، استخراج با حلال آلی و استریپ، تجهیزات، وسایل و مواد

مورد استفاده شامل:

- صفحه‌داغ (HSD150-03P) سه‌تایی با کنترل‌کننده دیجیتال دمای محلول با دورسنگ

دیجیتالی (قابل تنظیم در ۱۰۰۰ دور بر دقیقه)

¹ X-Ray Fluorescence

² Philips X-ray fluorescence apparatus Xunique II

³ Daypetronic

- همزن مغناطیسی
- ترازوی دیجیتال
- آون
- دماسنج
- بوته‌ی چینی
- شیشه ساعت
- هاون
- سه پایه
- کاردک
- میله همزن
- قطره چکان
- بشرهای ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی لیتری
- بالن‌های حجمی ژوزه در حجم‌های مختلف
- ارلن مایر (در حجم‌های مختلف)
- استوانه مدرج (۱۰۰ میلی لیتری)
- آبفشان
- پیپت‌های مدرج برای برداشتن نمونه در حجم‌های مختلف
- قیف شیشه‌ای
- پوآر دستی (مکنده لاستیکی پیپت) و خودکار
- سرنگ جهت نمونه‌گیری در استخراج با حلال آلی و استریپ
- کاغذ صافی از نوع واتمن (۰/۲۲ میکرون)
- ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه (۵۰ میلی لیتری)

اسید سولفوریک (خلوص ۰.۹۶٪)، اسید هیدروکلریدریک (خلوص ۰.۳۷٪)، سولفات فرو (۰.۵)، مولار)، هیدروکسید سدیم (مرک آلمان)، تری بوتیل فسفات (خلوص ۰.۹۹٪ و مرک آلمان)، سیانکس ۲۷۲ (خلوص ۰.۹۰٪)، دپا (D2EHPA)

۳-۳-۲- روش انجام آزمایش‌های فروشویی قلیایی

برای تهیه‌ی محلول قلیایی حاوی سرب، آزمایش‌های فروشویی قلیایی بر روی نمونه‌های معرف در بشرهای ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتری که با یک صفحه‌داغ مجهز به یک هم‌زن مغناطیسی دیجیتالی کنترل شده و یک دماسنج برای کنترل درجه حرارت، گرم می‌شود، تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست فروشویی بدین ترتیب بود که ۳ گرم نمونه‌ی همگن کانه کم‌عیار اکسیدی-سولفیدی سرب با یک حجم مورد نظر از عامل فروشویی هیدروکسید سدیم براساس نسبت مایع به جامد مورد نظر به داخل بشر منتقل شد. سپس بعد از تنظیم دمای محتویات بشر در میزان مورد نظر، محلول با یک هم‌زن مغناطیسی با سرعت هم‌زنی مورد نظر در مدت زمان فروشویی معینی هم‌زده شد. در زمان فروشویی، تغییرهای دما در دمای هدف در ± 5 درجه سانتی‌گراد کنترل شد. بعد از پایان زمان فروشویی، نمونه به‌وسیله کاغذ فیلتر ۰/۲۲ میکرون صاف شد. سپس محلول فیلتر شده به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS)^۱ برای تعیین میزان غلظت سرب ارسال شد.

پس از اندازه‌گیری محتوی فلز سرب وارد شده به فاز مایع به‌وسیله‌ی طیف‌سنج جذب اتمی، درصد بازیابی سرب با استفاده از معادله ۳-۱ محاسبه شد (حبشی، ۱۳۹۳).

$$R = \frac{C_1 \times V}{C_0 \times m} \times 100 \quad (1-3)$$

¹ Atomic Absorption Spectrometry

که در آن R درصد بازیابی فلز (سرب)، C_1 غلظت یون فلز موجود در محلول بعد از فروشویی (g/L) ، V حجم محلول فروشویی (L)، C_0 محتوی فلز در نمونه کانه اکسیدی-سولفیدی کم‌عیار (٪) و m جرم نمونه کانه اکسیدی-سولفیدی کم‌عیار است.

شرایط بهینه عملیاتی برای فروشویی قلیایی به‌منظور انحلال سرب موجود در نمونه‌ی جامد و تهیه محلول قلیایی حاوی سرب برای مراحل استخراج با حلال آلی و استریپ برابر سرعت هم‌زنی = ۴۰۰ دور بر دقیقه، غلظت هیدروکسید سدیم = ۲ مولار، دمای = ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد = ۲۰ میلی لیتر بر گرم و زمان فروشویی = ۶۰ دقیقه بود. تحت این شرایط حدود ۱۰۰ تست آزمایشگاهی انجام و سپس محلول‌های فروشویی شده با هم مخلوط و نهایتاً یک محلول فروشویی کلی بدست آمد که آزمایش‌های استخراج با حلال بر روی آن انجام گرفت. نتایج آنالیز محلول فروشویی شده مادر نشان داد که محتوی سرب برابر $\langle 1615/174 \rangle$ میلی‌گرم بر لیتر >> است.

۳-۳-۳- روش انجام آزمایش‌های استخراج با حلال آلی

آزمایش‌های استخراج با حلال آلی بر روی محلول‌های قلیایی حاوی سرب حاصل از فرآیند فروشویی قلیایی در بشر ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتری که با یک صفحه‌داغ مجهز به یک هم‌زن مغناطیسی دیجیتال کنترل شده گرم می‌شد، تحت شرایط مختلف انجام شد. در طول آزمایش‌ها نیز از یک دماسنج و یک pH متر به ترتیب برای کنترل درجه حرارت و pH محلول استفاده شد. ضمناً از عامل هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH محلول آبی استفاده شد. آزمایش کلی هر تست استخراج بدین ترتیب بود که حجم معینی از محلول قلیایی حاوی سرب با حجم معینی از حلال آلی تری بوتیل فسفات رقیق شده با کروزین بر اساس نسبت فاز آلی به فاز آبی (O/A) مورد نظر به‌داخل بشر منتقل شد. سپس بعد از تنظیم دمای محتوی بشر در اندازه‌ی مورد نظر، محلول با یک هم‌زن مغناطیسی با سرعت هم‌زنی مورد نظر در مدت زمان استخراج معینی هم‌زده شد. در زمان استخراج، تغییرهای دما در دمای هدف در ± 5 درجه سانتی‌گراد کنترل شد. بعد از پایان زمان استخراج، مدت زمانی برای جدا شدن فاز آبی از فاز آلی

حدود ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد، سپس فاز آبی به وسیله سرنگ از داخل بشر جمع‌آوری و به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS) برای تعیین میزان غلظت سرب ارسال شد.

پس از اندازه‌گیری محتوی فلز سرب مانده در فاز آبی (محلول قلیایی) به وسیله طیف سنج اتمی، درصد استخراج سرب با استفاده از معادله ۲-۳ محاسبه شد (حبشی، ۱۳۹۳).

$$Ext = \frac{W-W_1}{W} \times 100 \quad (2-3)$$

که در آن Ext درصد استخراج فلز (سرب)، W غلظت اولیه یون فلز در فاز آبی (mg/L) و W₁ غلظت یون فلز موجود در فاز آبی بعد از استخراج (mg/L) است.

۳-۳-۴ روش انجام آزمایش‌های استریپ

آزمایش‌های استریپ بر روی محللول‌های آلی حاوی سرب حاصل از فرآیند استخراج با حلال آلی در بشر ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتری با یک صفحه‌داغ مجهز به یک همزن مغناطیسی دیجیتالی کنترل شده، در دمای اتاق و تحت شرایط مختلف انجام شد. آزمایش کلی هر تست استریپ بدین ترتیب بود که حجم معینی از محللول آلی حاوی سرب با حجم معینی از حلال آبی اسید هیدروکلریدریک بر اساس نسبت فاز آبی به فاز آلی (A/O) مورد نظر به داخل بشر منتقل شد. سپس بعد از رساندن دمای محتوی بشر به دمای اتاق، محللول با یک همزن مغناطیسی با سرعت هم‌زنی مورد نظر در مدت زمان استریپ معینی هم‌زده شد. بعد از پایان زمان استریپ و مدت زمانی برای جدا شدن فاز آبی از فاز آلی، فاز آبی به وسیله سرنگ از داخل بشر جمع‌آوری شد. در نهایت فاز آبی گرفته شده به آزمایشگاه جذب اتمی (AAS) برای تعیین میزان غلظت سرب ارسال شد.

پس از اندازه‌گیری محتوی فلز سرب مانده در فاز آبی (محللول قلیایی) به وسیله طیف سنج

اتمى، درصد استریپ سرب با استفاده از معادله ۳-۳ محاسبه شد (حبشی، ۱۳۹۳).

$$Est = \frac{C}{V} \times 100 \quad (3-3)$$

که در آن Est درصد استریپ فلز (سرب)، C غلظت یون فلز رفته به فاز آبی بعد از استخراج (mg/L) و V غلظت اولیه یون فلز در فاز آلی (mg/L) است.

لازم به ذکر است که، در مراحل فروشویی قلیایی، استخراج با حلال آلی و استریپ، برای اطمینان به صحت نتایج، تکرارپذیری آزمایش‌ها صورت پذیرفت و برای اطمینان بیشتر به نتایج، برخی از نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی دیگری مورد آنالیز قرار گرفت.

فصل چهارم: تجزیه

و تحلیل نتایج

۴-۱- مقدمه

عوامل متعددی در کیفیت فرآیندهای فروشویی، استخراج با حلال آلی و استریپ نقش دارند که شناخت، تعیین و میزان تأثیر آن‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی را درباره سیستم مورد مطالعه بدهد. با توجه به موضوع پایان‌نامه که شامل سه مرحله اصلی فروشویی قلیایی، استخراج با حلال آلی و استریپ است، در هر مرحله باید تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی به‌منظور حداکثر بازیابی سرب مورد ارزیابی قرار گیرد. با توجه به کارهای قبلی، پارامترهای مهم عملیاتی در مرحله‌ی اول شامل: ۱- سرعت هم‌زدن ۲- غلظت عامل فروشویی ۳- دمای فروشویی ۴- نسبت مایع به جامد (L/S) ۵- زمان فروشویی، در مرحله‌ی دوم شامل: ۱- pH ۲- دمای استخراج ۳- غلظت حلال آلی ۴- زمان استخراج ۵- نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) و در مرحله‌ی سوم شامل: ۱- غلظت حلال آبی ۲- سرعت هم‌زدن ۳- زمان استریپ ۴- نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o) است.

۴-۲- تأثیر پارامترهای مهم بر فروشویی قلیایی با هیدروکسید سدیم

به‌منظور تعیین شرایط بهینه و میزان تأثیرگذاری پارامترهای مهم عملیاتی شامل: سرعت هم‌زدن، غلظت عامل فروشویی، دمای فروشویی، نسبت مایع به جامد (L/S) و زمان فروشویی بر فروشویی قلیایی سرب از یک نمونه جامد حاوی سرب با استفاده از عامل قلیایی هیدروکسید سدیم، آزمایش‌های فروشویی به ترتیب در حالت‌های مختلف سرعت هم‌زدن، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه، غلظت عامل فروشویی، ۱، ۲، ۳ و ۴ مول بر لیتر، دمای فروشویی، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد (L/S)، ۷/۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ و زمان فروشویی ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ انجام شد که خلاصه تغییر پارامترهای تأثیرگذار و نرخ انحلال‌های به‌دست آمده (٪) برای سرب به‌ترتیب در جداول ۴-۱، ۴-۲، ۴-۳ و ۴-۴ آورده شد.

جدول ۴-۱. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه‌ی جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	غلظت عامل فروشویی (مولار)	دمای فروشویی (درجه سانتی‌گراد)	نسبت مایع به جامد (L/S)	زمان (دقیقه)	نرخ انحلال سرب (%)
۱	۲۰۰					۲۲/۱۲
۲	۳۰۰					۳۱/۱۳
۳	۴۰۰	۱	۶۰	۱۰	۶۰	۳۱/۱۶
۴	۵۰۰					۲۷/۳۲
۵	۶۰۰					۲۸/۲۰

همان‌طور که در جدول ۴-۱ مشاهده می‌شود ابتدا با افزایش سرعت هم‌زنی انحلال سرب نیز افزایش یافت و حداکثر بازیابی سرب (۳۱/۱۶ درصد) در دور هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه به‌دست آمد، سپس نرخ انحلال سرب با افزایش سرعت هم‌زنی کاهش یافته و در نهایت با افزایش سرعت هم‌زنی نرخ انحلال سرب به مقدار ثابتی رسید. پس در این مرحله سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه به‌عنوان سرعت بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۲. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه‌ی جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	غلظت عامل فروشویی (مولار)	دمای فروشویی (درجه سانتی‌گراد)	نسبت مایع به جامد (L/S)	زمان (دقیقه)	نرخ انحلال سرب (%)
۶		۱				۳۱/۱۶
۷	۴۰۰	۲	۶۰	۱۰	۶۰	۳۶/۰۴
۸		۳				۳۵/۲۲
۹		۴				۲۵/۹۴

با توجه به اطلاعات بالا ابتدا با افزایش غلظت عامل فروشویی، انحلال سرب نیز افزایش یافت و حداکثر بازیابی سرب (۳۶/۰۴ درصد) در غلظت ۲ مول بر لیتر به‌دست آمد، سپس نرخ انحلال سرب با افزایش غلظت عامل فروشویی کاهش یافت. پس در این مرحله غلظت عامل فروشویی ۲ مول بر لیتر به‌عنوان غلظت بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۳-۴. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه‌ی جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	غلظت عامل فروشویی (مولار)	دمای فروشویی (درجه سانتی‌گراد)	نسبت مایع به جامد (L/S)	زمان (دقیقه)	نرخ انحلال سرب (%)
۱۰			۶۰			۳۶/۰۴
۱۱	۴۰۰	۲	۷۰	۱۰	۶۰	۴۸/۰۱
۱۲			۸۰			۷۳/۵۷
۱۳			۹۰			۵۵/۷۲

همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای فروشویی نقش بسیار مهمی بر انحلال سرب دارد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما، نرخ انحلال سرب نیز افزایش می‌یابد و حداکثر بازیابی سرب (۷۳/۵۷ درصد) در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌دست آمد، سپس نرخ انحلال سرب با افزایش دما، کاهش می‌یابد. پس در این مرحله دمای فروشویی ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۴. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ انحلال سرب (%) برای فرآیند فروشویی سرب از نمونه‌ی جامد حاوی سرب با استفاده از یک عامل قلیایی هیدروکسید سدیم

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	غلظت عامل فروشویی (مولار)	دمای فروشویی (درجه سانتی‌گراد)	نسبت مایع به جامد (L/S)	زمان (دقیقه)	نرخ انحلال سرب (%)
۱۴				۷/۵		۳۱/۱۱
۱۵				۱۰		۷۳/۵۷
۱۶	۴۰۰	۲	۸۰	۱۵	۶۰	۶۰/۹۳
۱۷				۲۰		۸۳/۴۷
۱۸				۲۵		۷۶/۶۷

نتایج نشان می‌دهد که نسبت مایع به جامد اثر قابل ملاحظه‌ای بر انحلال سرب دارد. همان‌طور که از جدول ۴-۴ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مایع به جامد، انحلال سرب تا یک میزان معینی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کاهش پیدا می‌کند. پس در این مرحله نسبت مایع به جامد ۲۰ به‌عنوان دمای بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

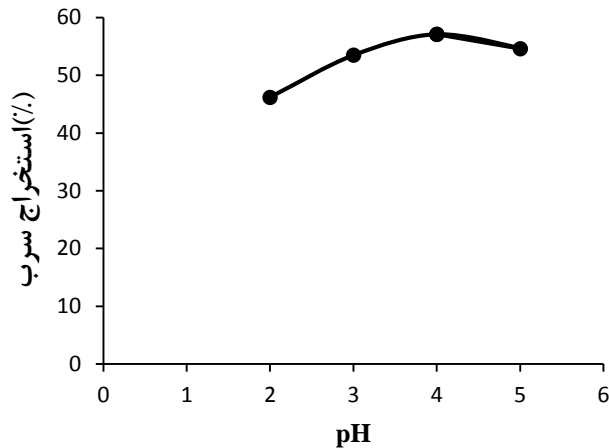
تأثیر زمان بر نرخ انحلال سرب در عامل فروشویی هیدروکسید سدیم در ۳ زمان ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، سرعت هم‌زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، غلظت عامل فروشویی ۲ مولار، دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و نسبت مایع به جامد ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم مورد بررسی قرار گرفت. در این قسمت با توجه به دمای بالای آزمایش، افزایش زمان بیشتر از حد معین باعث بخار شدن محلول در طول آزمایش شد که نتیجه آن کاهش نرخ انحلال سرب بود، پس با توجه به این موضوع و همچنین کارهای قبلی زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. در نهایت با بهینه‌سازی پارامتر به پارامتر، شرایط مطلوب برای تهیه محلول هیدروکسید سدیم حاوی سرب حداکثری در سرعت هم‌زنی، ۴۰۰ دور بر دقیقه، غلظت هیدروکسید سدیم، ۲ مولار، دمای فروشویی، ۸۰ درجه سانتی‌گراد، نسبت مایع به جامد، ۲۰ میلی‌لیتر بر گرم و زمان فروشویی ۶۰ دقیقه بدست آمد.

۳-۴- تأثیر پارامترهای مهم بر استخراج با حلال آلی سرب

۳-۴-۱- تأثیر pH

تأثیر pH بر نرخ استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات در محدوده‌ی pH (۲ تا ۵)، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی اثر pH بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد و همچنین در واکنش‌های جانمایی که با آزاد شدن H^+ همراه است، افزایش pH (کاهش غلظت یون H^+) باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود (بلورفروش و همکاران، ۱۳۸۷). همان‌طور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود ابتدا با افزایش pH نرخ استخراج سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استخراج سرب (۵۷/۱۳ درصد) در pH ۴ به‌دست آمد و پس از آن نرخ استخراج سرب با کاهش اندک همراه بود. علت این کاهش می‌تواند تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید سرب با غلظت بالا باشد که در نتیجه آن در pH های بالاتر از حد معین، نرخ استخراج سرب کاهش می‌یابد. به‌طور کلی در $pH < 4$ ، با افزایش pH، سرب موجود در محلول

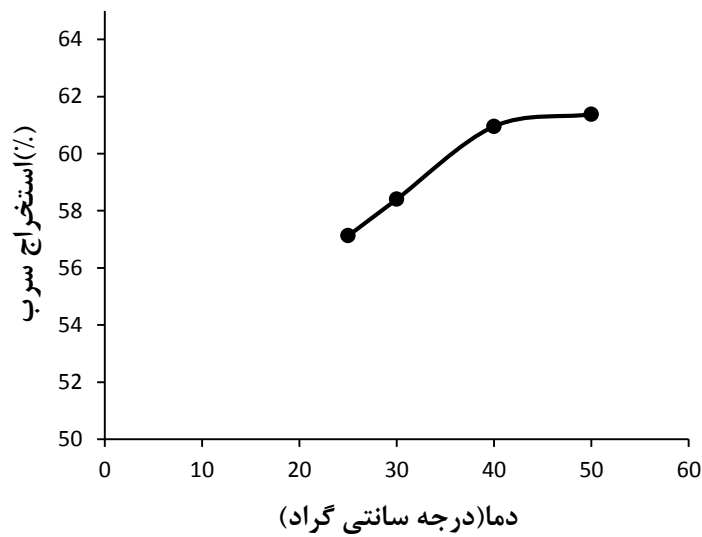
به صورت Pb^{2+} آزاد، یونیزه می‌شود و نرخ استخراج سرب افزایش می‌یابد، اما در $pH > 4$ ، بخشی از گونه‌های یونی Pb^{2+} به کمپلکس‌های هیدروکسید سرب تبدیل شده که در نتیجه آن نرخ استخراج سرب کاهش می‌یابد (Baba and Adekola., 2013).



شکل ۴-۱. تأثیر pH بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

۴-۳-۲- تأثیر دما

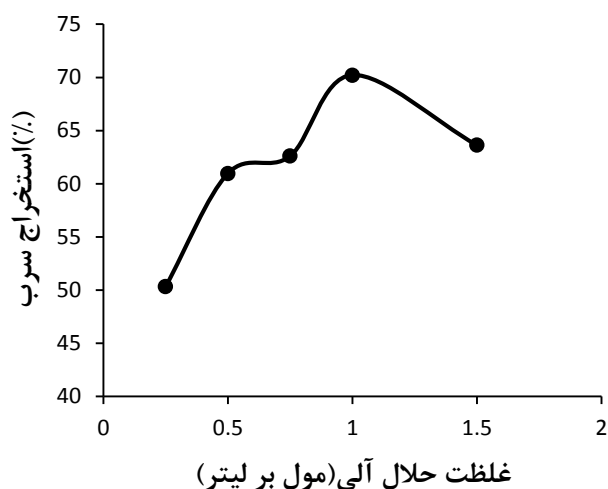
برای مشخص کردن میزان تأثیرگذاری دما، آزمایش‌های استخراج با حلال آلی در چهار دمای ۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت در این مرحله عبارتند از سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱. نتایج بررسی تأثیر دما در شکل ۴-۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، نرخ استخراج سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استخراج سرب (۶۰/۹۶ درصد) در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آمد و پس از آن نرخ استخراج سرب با افزایش بسیار اندک همراه بود. افزایش نرخ استخراج سرب همراه با افزایش دما به این دلیل است که با افزایش دمای واکنش، انرژی موجود برای برخورد‌های اتمی و مولکولی افزایش می‌یابد و در نتیجه انتقال جرم، ثابت واکنش و ضریب نفوذ و توزیع، همه با توسعه‌ی دما بهبود می‌یابند که این نتایج با تحقیقات رائو و همکاران (۲۰۱۵) هم‌خوانی دارد.



شکل ۴-۲. تأثیر دما بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

۴-۳-۳- تأثیر غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات

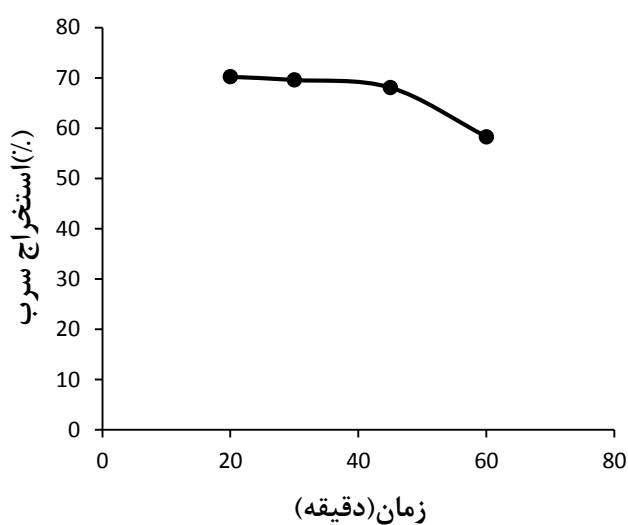
اثر غلظت تری بوتیل فسفات رقیق شده در کروزمین بر نرخ استخراج سرب در ۵ غلظت ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ مول بر لیتر، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴-۳ آورده شده که بر طبق آن ابتدا با افزایش غلظت تری بوتیل فسفات (افزایش تعداد مولکول‌هایی که توانایی استخراج یون سرب را دارند)، نرخ استخراج سرب نیز افزایش یافت و حداکثر استخراج سرب (۷۰/۲۱ درصد) در غلظت ۱ مول بر لیتر به دست آمد، سپس نرخ استخراج سرب با افزایش بیش از حد معین غلظت تری بوتیل فسفات کاهش یافت که دلیل آن افزایش بیش از حد ویسکوزیته محلول بوده که این نیز باعث کاهش سرعت انتشار یون‌ها شده و در نهایت، نرخ استخراج کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۳. تأثیر غلظت حلال آلی بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

۴-۳-۴- تأثیر زمان

تأثیر زمان بر نرخ استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات در ۴ زمان ۲۰، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مولار و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی تأثیر دما در شکل ۴-۴ آورده شده که بر طبق آن با افزایش زمان استخراج، نرخ استخراج سرب با کاهش اندک رو برو است.

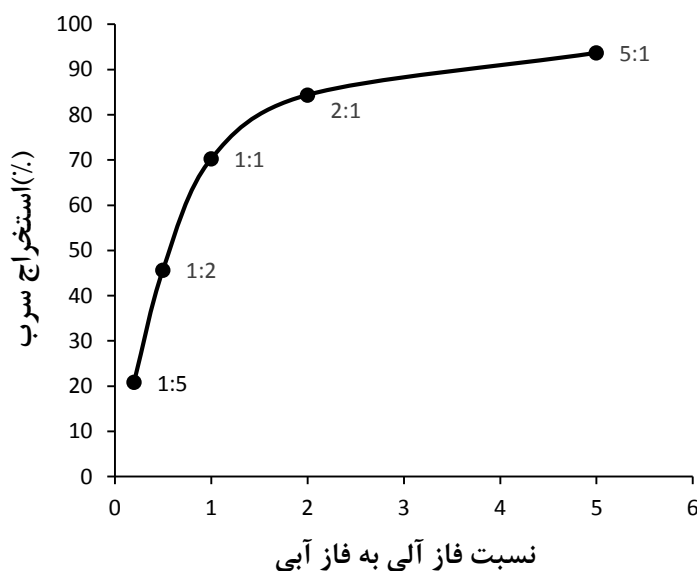


شکل ۴-۴. تأثیر زمان بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

کاهش اندک نرخ استخراج سرب همراه با افزایش زمان استخراج به این دلیل است که پس از حداکثر استخراج سرب و اشباع شدن حلال آلی تری بوتیل فسفات در مدت زمان مناسب، با افزایش بیشتر زمان استخراج، انتقال دوباره فلز سرب از فاز آلی به فاز آبی صورت گرفته و باعث کاهش نرخ استخراج سرب می‌گردد.

۴-۳-۵- تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a)

برای مشخص کردن میزان تأثیرگذاری نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a)، آزمایش‌های استخراج با حلال آلی در چهار نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) ۰.۱:۰.۲، ۰.۱:۰.۱، ۰.۱:۰.۲، ۰.۱:۰.۵ و ۰.۱:۰.۵ انجام شد. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت در این مرحله عبارتند از سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه. نتایج بررسی تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی در شکل ۴-۵ آورده شده است.



شکل ۴-۵، تأثیر نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت فاز آلی به فاز آبی، نرخ استخراج سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استخراج سرب (۹۳/۶۶ درصد) در نسبت فاز آلی به فاز آبی ۵:۱ به‌دست آمد. افزایش

نرخ استخراج سرب همراه با افزایش نسبت فاز آلی به فاز آبی به دلیل کاهش ویسکوزیته کل محلول و همچنین کاهش مقاومت انتقال جرم در سطح ذره است.

۴-۳-۶- تأثیر هم‌افزایی حلال‌های آلی بر استخراج سرب (II)

۴-۳-۶-۱- استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از یک مخلوط دو تایی تری بوتیل فسفات و دپا^۲ (هر دو رقیق شده در کروزین)

به منظور تعیین میزان تأثیرگذاری هم‌افزایی حلال‌های آلی بر استخراج سرب از یک محلول آبی ترکیبی اولیه شامل ۱۶۱۵/۱۷۴ میلی‌گرم بر لیتر Pb(II)، آزمایش‌های استخراج حلالی هم‌افزایی در ۵ نسبت هم‌افزایی تری بوتیل فسفات به دپا (TBP/D2EHPA) (۱/۱، ۲/۱، ۳/۱، ۴/۱ و ۱/۲) انجام و نتایج در جدول ۴-۵ آورده شده است.

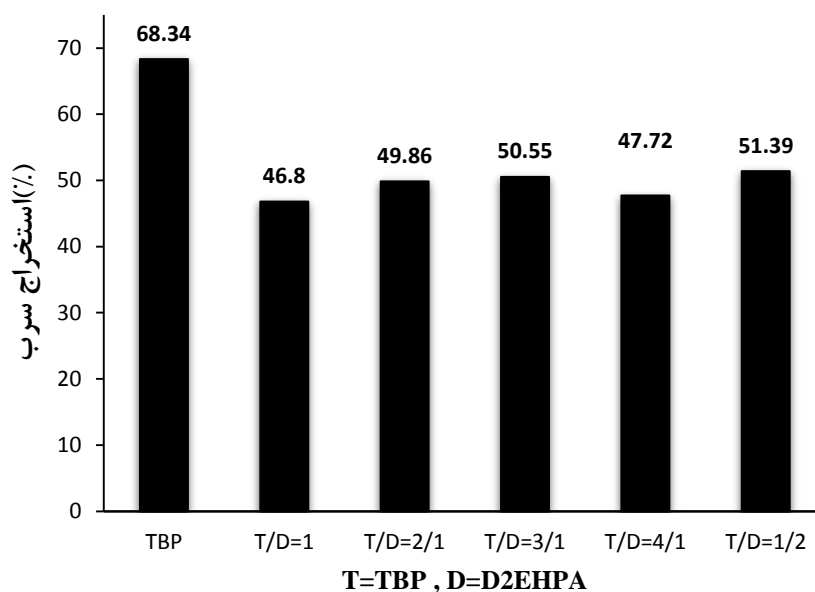
جدول ۴-۵. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استخراج سرب (٪) برای استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از مخلوط دو تایی تری بوتیل فسفات و دپا (هر دو رقیق شده در کروزین)

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	pH	دما (°C)	غلظت حلال‌های آلی (TBP & D2EHPA)	O/A	زمان (دقیقه)	نسبت هم‌افزایی (TBP/D2EHPA)	نرخ استخراج سرب (٪)
۱							۱/۱	۴۶/۸۰
۲							۲/۱	۴۹/۸۶
۳	۵۰۰	۳-۴/۵	۲۵	۱ & ۰/۵	۱	۲۰	۳/۱	۵۰/۵۵
۴							۴/۱	۴۷/۷۲
۵							۱/۲	۵۱/۳۹

همچنین برای مقایسه استخراج حلالی هم‌افزایی سرب با استخراج حلالی سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات، در شرایط مشابه یک آزمایش استخراج حلالی سرب (II) با حلال آلی تری بوتیل فسفات انجام شد. نتایج کلی این بررسی‌ها در شکل ۴-۶ آورده شد.

¹ tri-n-Butylphosphate (TBP) (C₁₂H₂₇O₄P)

² Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)



شکل ۴-۶. تأثیر نسبت هم افزایی (TBP/D2EHPA) بر نرخ استخراج سرب (%) تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH (۳-۴،۵)، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ و دپای ۰/۵ مول بر لیتر، نسبت فاز آلی به فاز آبی یک و زمان ۲۰ دقیقه.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نرخ استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات در همه موارد بیشتر از نرخ استخراج سرب با استفاده از سیستم استخراج حلالی هم‌افزایی بود. پس با توجه به این موضوع، در این مرحله استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات بر استخراج حلالی هم‌افزایی سرب ترجیح داده شد.

۴-۳-۶-۲- استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از یک مخلوط دوتایی تری بوتیل فسفات^۱ و سیانکس ۲۷۲^۲ (هر دو رقیق شده در کروزین)

برای مشخص کردن میزان تأثیرگذاری هم‌افزایی حلال‌های آلی بر استخراج سرب از یک محلول آبی ترکیبی اولیه شامل ۱۶۱۵/۱۷۴ میلی‌گرم بر لیتر Pb(II)، آزمایش‌های استخراج حلالی هم‌افزایی در ۵ نسبت هم‌افزایی تری بوتیل فسفات به سیانکس ۲۷۲ (TBP/Cyanex 272) (۱/۱، ۲/۱، ۳/۱، ۴/۱ و ۱/۲) انجام شد که نتایج در جدول ۴-۶ آورده شد.

¹ tri-n-Butylphosphate (TBP) (C₁₂H₂₇O₄P)

² bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272)

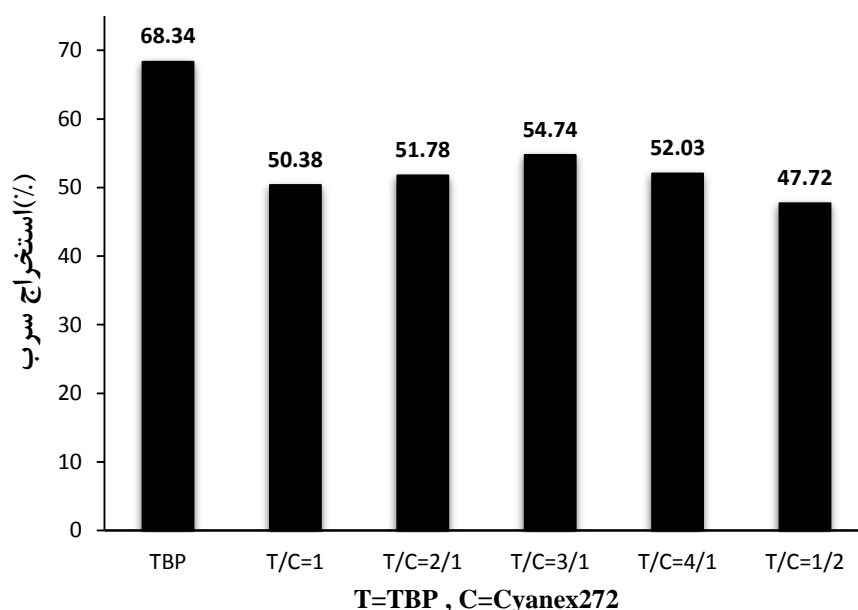
جدول ۴-۶. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استخراج سرب (%) برای استخراج حلالی هم‌افزایی سرب (II) با استفاده از مخلوط دو تایی تری بوتیل فسفات و سیانکس ۲۷۲ (هر دو رقیق شده در کروزین)

شماره آزمایش	سرعت هم‌زنی (rpm)	pH	دما (°C)	غلظت حلال‌های آلی (TBP & Cyanex 272)	O/A	زمان (دقیقه)	نسبت هم‌افزایی (TBP/Cyanex 272)	نرخ استخراج سرب (%)
۱							۱/۱	۵۰/۳۸
۲							۲/۱	۵۱/۷۸
۳	۵۰۰	۳-۴/۵	۲۵	۱ & ۰/۰۱	۱	۲۰	۳/۱	۵۴/۷۴
۴							۴/۱	۵۲/۰۳
۵							۱/۲	۴۷/۷۲

هم‌چنین برای مقایسه استخراج حلالی هم‌افزایی سرب با استخراج حلالی سرب با استفاده از

حلال آلی تری بوتیل فسفات، در شرایط مشابه یک آزمایش استخراج حلالی سرب (II) با حلال آلی

تری بوتیل فسفات انجام شد. نتایج کلی این بررسی‌ها در شکل ۴-۷ آورده شد.



شکل ۴-۷. تأثیر نسبت هم‌افزایی (TBP/CYANEX272) بر نرخ استخراج سرب (%) تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم-

زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH (۳-۴،۵)، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ و

سیانکس ۲۷۲ ۰/۰۱ مول بر لیتر، نسبت فاز آلی به فاز آبی یک و زمان ۲۰ دقیقه.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نرخ استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات

در همه‌ی موارد بیشتر از نرخ استخراج سرب با استفاده از سیستم استخراج حلالی هم‌افزایی بود. پس

با توجه به این موضوع، در این مرحله نیز استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات بر استخراج حلالی هم افزایی سرب ترجیح داده شد.

۴-۳-۷- تعیین مقادیر آنتالپی (ΔH)، انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS)

ضریب توزیع (D) و نمودار تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به دما با استفاده از تعیین میزان تأثیر تغییرات دما بر استخراج با حلال آلی سرب از یک محلول آبی ترکیبی اولیه شامل ۱۶۱۵/۱۷۴ میلی گرم بر لیتر Pb(II)، به دست آمدند. در این مرحله آزمایش‌های استخراج با حلال آلی در چهار دمای ۲۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت در این مرحله عبارتند از سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی یک. نتایج بررسی تغییرات دما در جدول ۴-۷ آورده شده است.

جدول ۴-۷. غلظت اندازه‌گیری شده فلز سرب (II) (میلی گرم بر لیتر) در فازهای آبی و آلی پس از استخراج با حلال آلی سرب در دماهای مختلف تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

دما (درجه‌ی سانتی‌گراد)	دما (درجه‌ی کلونین)	غلظت فلز مانده در فاز آبی ^۲ (w_a)	غلظت فلز رفته به فاز آلی (w_o)
۲۵	۲۹۸	۶۹۲/۴۱۲	۹۲۲/۷۶۲
۳۰	۳۰۳	۶۷۱/۸۱۲	۹۴۳/۳۶۲
۴۰	۳۱۳	۶۳۰/۵۳۲	۹۸۴/۶۴۲
۵۰	۳۲۳	۶۲۳/۷۴۴	۹۹۱/۴۳۰

ضریب توزیع (D) با استفاده از معادله ۴-۱ محاسبه و نتایج آن در جدول ۴-۸ آورده شد (حبشی، ۱۳۹۳).

$$D = \frac{W_o}{W_a} \quad (1-4)$$

¹ Plot of $\log(D)$ vs. $(1/T)$

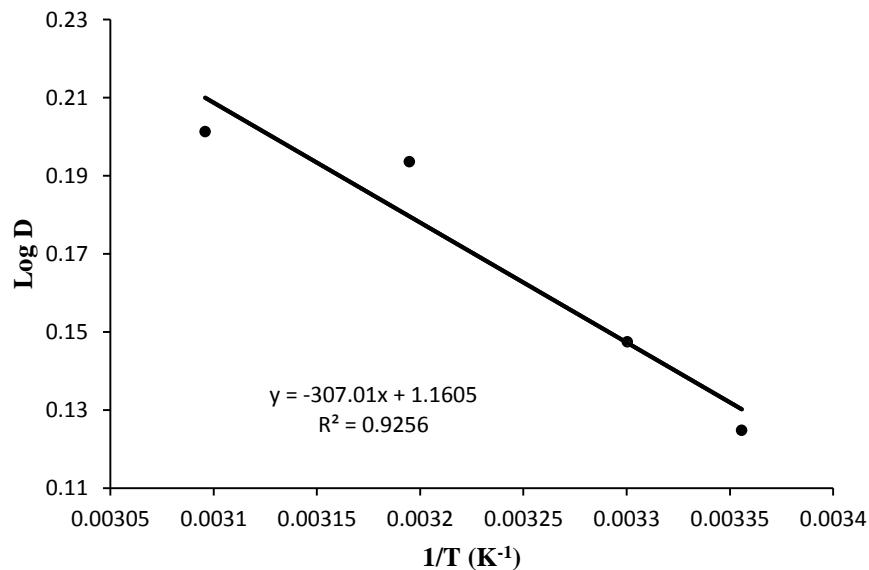
² غلظت اولیه‌ی فلز در فاز آبی = ۱۶۱۵/۱۷۴ میلی گرم بر لیتر

که در آن w_0 غلظت فلز انتقال یافته به فاز آلی پس از استخراج (mg/lit) و w_a غلظت فلز مانده در فاز آبی پس از استخراج (mg/lit) است.

جدول ۴-۸. نتایج محاسبه ضرایب توزیع (D) با استفاده از تأثیر تغییرات دما بر نرخ استخراج سرب تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH ۴، غلظت حلال آلی ۰/۵ مول بر لیتر، زمان ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱.

دما (درجه‌ی کلوین)	نسبت توزیع (D)	Log D	1/T (K ⁻¹)
۲۹۸	۱/۳۳۳	۰/۱۲۵	۰/۰۰۳۳۵۶
۳۰۳	۱/۴۰۴	۰/۱۴۷	۰/۰۰۳۳۰۰
۳۱۳	۱/۵۶۲	۰/۱۹۴	۰/۰۰۳۱۹۵
۳۲۳	۱/۵۸۹	۰/۲۰۱	۰/۰۰۳۰۹۶

با توجه به اطلاعات موجود در جدول ۴-۸، نمودار تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به دما به‌دست آمده و نتایج آن در شکل ۴-۸ آورده شد.



شکل ۴-۸. ارتباط بین ضریب توزیع (D) و دما (T)

مقدار آنتالپی استاندارد (ΔH) برای استخراج با حلال آلی سرب (II) با استفاده از معادله ۴-۲

محاسبه شد (Baba and Adekola.,2013).

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H}{2/303R} \quad (2-4)$$

که در آن $\frac{\Delta \log D}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}$ شیب خط نمودار تغییرات لگاریتم ضریب توزیع نسبت به دما، ΔH آنتالپی استاندارد (kJ.mol^{-1})، R ثابت عمومی گازها ($\text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) است.

با توجه به رابطه‌ی بالا مقدار $5/88$ (کیلوژول بر مول)، برای آنتالپی استاندارد (ΔH) به دست آمد. این نتیجه نشان داد که استخراج سرب (II) با حلال آلی تری بوتیل فسفات رقیق شده در کروژین، یک واکنش گرماگیر است. با توجه به این موضوع، مقادیر انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) برای استخراج با حلال آلی سرب (II) در دمای 25 درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب با استفاده از معادله‌های (3-4) و (4-4) محاسبه شدند (Baba and Adekola., 2013).

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3-4)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} \quad (4-4)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها ($\text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)، T دما (درجه‌ی کلونین)، K ثابت تعادل، ΔG انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)، ΔH آنتالپی استاندارد (کیلوژول بر مول) و ΔS آنتروپی استاندارد (ژول بر مول درجه‌ی کلونین) است.

مقدار ثابت تعادل $1/3 \times 10^{+4} (\text{mol}^{-2}.\text{L}^2)$ از طریق معادلات (4-5) و (4-6) برای واکنش انجام شده در استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات به دست آمد (Baba and Adekola., 2013).

$$K = \frac{D}{[TBP][H^+]} \quad (5-4)$$

$$\log K = \log D - \log[TBP] + pH \quad (6-4)$$

که در آن D ضریب توزیع و $[TBP]$ غلظت حلال آلی است.

با توجه به معادلات (۳-۴) و (۴-۴) مقادیر ۲۳/۴۷- (کیلوژول بر مول) و ۹۸/۵۰ (ژول بر مول) درجه‌ی کلوین) به ترتیب برای انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) به دست آمدند. با توجه به این نتایج و هم‌چنین کارهای ژیا و همکاران (۲۰۰۲) و بابا و آدکولا (۲۰۱۳)، مقادیر آنتالپی استاندارد (ΔH)، انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) به دست آمده نشان دادند که واکنش از نوع گرماگیر بوده و استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات رقیق شده در کروازین از محلول فروشویی شده حاوی سرب از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب بوده و واکنش صورت گرفته، خود به خودی است.

۴-۳-۸- ترسیم ایزوترم استخراج^۱ و نمودار مک کیب-تیل^۲ برای استخراج با حلال آلی

سرب

با رسم منحنی ایزوترم استخراج و نمودار مک کیب-تیل می‌توان تعداد مراحل استخراج لازم را در یک فرآیند استخراج با حلال آلی مشخص کرد. منحنی ایزوترم استخراج، بیشترین مقدار فلز را که از محلول آبی در اثر در تماس قرار دادن نسبت‌های مختلف فاز آلی به فاز آبی قابل استحصال است، مشخص می‌کند. برای رسم این منحنی، فاز آلی با فاز آبی باردار به نسبت‌های مختلف فاز آلی به فاز 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. مقادیر یون‌های فلزی به دست آمده از فاز آبی و فاز آلی به ترتیب روی محورهای افقی و قائم نشان داده می‌شوند. از جمله پارامترهایی که روی منحنی ایزوترم استخراج اثر می‌گذارد، pH و غلظت سرب 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 نیز بیشتر خواهد

¹ Extraction distribution isotherm

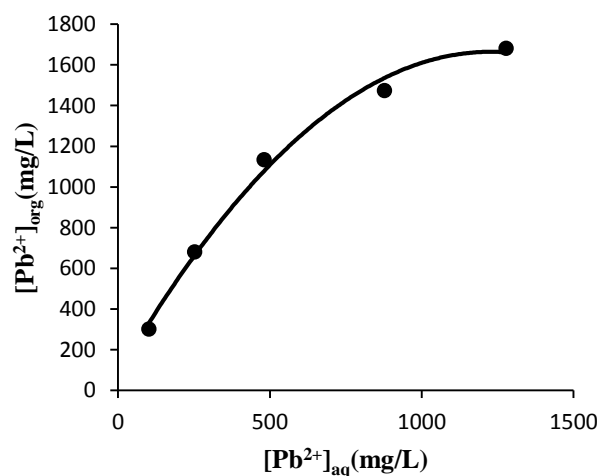
² McCabe-Thiele diagram

بود. البته این افزایش پس از رسیدن به یک حد مشخص تأثیر خود را بر میزان استخراج فلز از فاز آبی از دست می‌دهد (Barid et al., 1983).

با استفاده از تأثیر تغییرات نسبت فاز آبی به آبی (V_o/V_a) بر نرخ استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ مولار، منحنی ایزوترم استخراج برای سرب (II) ترسیم و نتایج آن در جدول ۹-۴ و شکل ۹-۴ آورده شده است. در این مرحله، آزمایش‌های استخراج با حلال آلی در ۵ نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) ۱:۵، ۱:۲، ۱:۱، ۲:۱ و ۵:۱، در سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH=4، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه انجام شد.

جدول ۹-۴. غلظت اندازه‌گیری شده فلز سرب (II) در فازهای آبی و آلی پس از استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات در نسبت‌های فاز آلی به آبی مختلف تحت شرایط عملیاتی: سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، pH=4، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی ۱ مول بر لیتر و زمان ۲۰ دقیقه.

نسبت فاز آبی به آلی (V_a/V_o)	غلظت سرب مانده در فاز آبی پس از استخراج (mg/lit)	غلظت تعادلی سرب رفته به فاز آلی پس از استخراج (mg/lit)
۱:۵	۱۰۲/۴۶۰	۳۰۲/۵۴۳
۱:۲	۲۵۲/۷۶۰	۶۸۱/۲۰۷
۱:۱	۴۸۱/۱۲۵	۱۱۳۴/۰۴۹
۲:۱	۸۷۸/۱۱۲	۱۴۷۴/۱۲۴
۵:۱	۱۲۷۸/۷۵۰	۱۶۸۲/۱۲۰

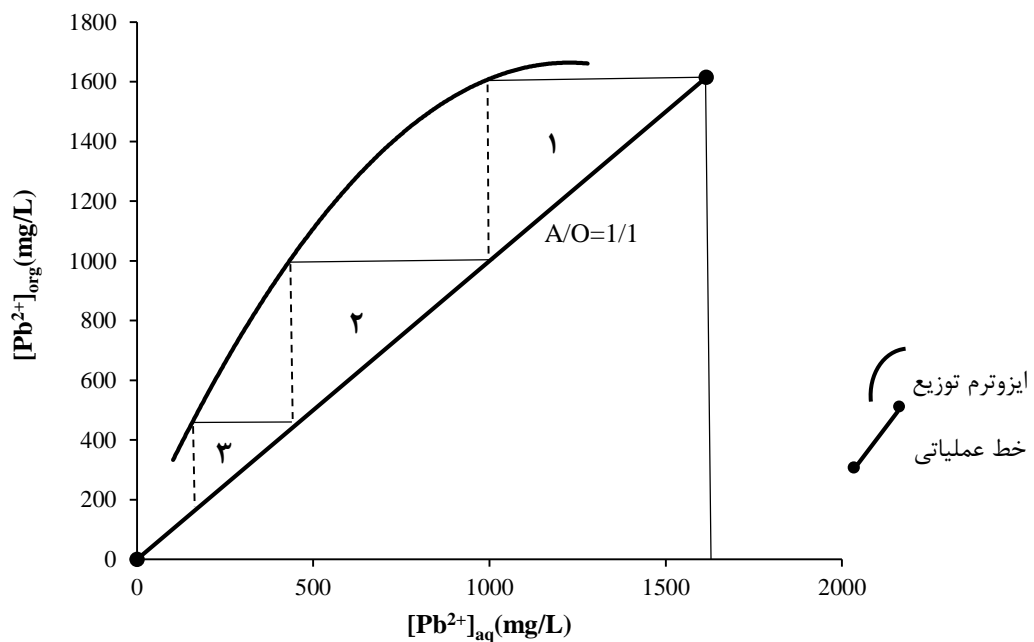


شکل ۹-۴. ایزوترم استخراج سرب (II) به‌وسیله‌ی حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ مولار رقیق شده در نفت سفید.

برای رسم نمودار مک کیب-تیل از منحنی ایزوترم استخراج و یک خط عملیاتی یا اجرایی استفاده شد و نتایج آن در شکل ۴-۱۰ آورده شده است. برای رسم خط عملیاتی از یک نقطه و شیب آن استفاده می‌شود. شیب خط عملیاتی نسبت فاز آلی به آبی (A/O) و یک نقطه از خط مذکور، نقطه X_0 (غلظت یون سرب در فاز آبی در نقطه شروع) و y_1 می‌باشد که از رابطه ۴-۷ به دست می‌آید. بنابراین خط اجرایی با مشخص شدن شیب و نقطه آن رسم می‌شود (حبشی، ۱۳۹۳).

$$y_1 = \frac{A}{O}(x_0 - x_n) + y_{n+1} \quad (7-4)$$

بر اساس نمودار مک کیب-تیل ترسیم شده، ۳ مرحله استخراج برای حداکثر کاهش غلظت سرب (II) موجود در فاز آبی در یک نسبت فاز آبی به فاز آلی یک ضروری است.



شکل ۴-۱۰. نمودار مک کیب-تیل برای استخراج سرب (II) با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات ۱ مولار رقیق شده در نفت سفید در نسبت فاز آبی به فاز آلی ۱.

۴-۴- تأثیر پارامترهای مهم بر استریپ سرب

برای مشخص کردن میزان تأثیرگذاری پارامترهای مهم عملیاتی شامل غلظت حلال آبی، سرعت هم‌زدن، زمان استریپ و نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o) بر بازیابی سرب از فاز آلی تری بوتیل فسفات

اشباع شده با سرب، از اسید هیدروکلریدریک استفاده شد. آزمایش‌های استریپ به ترتیب در حالت‌های مختلف غلظت حلال آبی ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ مول بر لیتر، سرعت هم‌زنی ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه، زمان استریپ ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ و ۹۰ دقیقه و نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o) ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳، ۴ و ۸ انجام شد و نتایج در جداول (۴-۱۰) تا (۴-۱۳) گزارش شدند.

جدول ۴-۱۰. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (Pb (II) از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک

شماره آزمایش	غلظت حلال آبی اسید هیدروکلریدریک (مولار)	سرعت هم‌زنی (rpm)	زمان (دقیقه)	(V_a/V_o)	نرخ استریپ سرب (%)
۱	۰/۱				۱/۳۸
۲	۰/۲۵				۲/۲۴
۳	۰/۵				۴/۶۷
۴	۰/۷۵	۴۰۰	۲۰	۱	۵/۴۸
۵	۱				۷/۹۸
۶	۲				۱۲/۳۴
۷	۳				۱۷/۸۶
۸	۴				۱۹/۸۷

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت حلال آبی، نرخ استریپ سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استریپ سرب (۱۹/۸۷ درصد) در غلظت حلال آبی ۴ مولار به دست آمد، پس در این مرحله غلظت حلال آبی ۴ مولار به عنوان غلظت بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۱۱. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (Pb (II) از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک

شماره آزمایش	غلظت حلال آبی اسید هیدروکلریدریک (مولار)	سرعت هم‌زنی (rpm)	زمان (دقیقه)	(V_a/V_o)	نرخ استریپ سرب (%)
۹		۳۰۰			۱۵/۴۱
۱۰	۴	۴۰۰	۲۰	۱	۱۹/۸۷
۱۱		۵۰۰			۲۱/۰۷
۱۲		۶۰۰			۱۸/۲۵

با توجه به اطلاعات موجود در جدول بالا ابتدا با افزایش سرعت هم‌زنی، نرخ استریپ سرب نیز افزایش یافت و حداکثر استریپ سرب (۲۱/۰۷ درصد) در سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه به دست آمد، سپس نرخ استریپ سرب با افزایش سرعت هم‌زنی کاهش یافت، پس در این مرحله سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه به عنوان سرعت هم‌زنی بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۱۲. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک

شماره آزمایش	غلظت حلال آبی اسید هیدروکلریدریک (مولار)	سرعت هم‌زنی (rpm)	زمان (دقیقه)	(V_a/V_0)	نرخ استریپ سرب (%)
۱۳			۲۰		۲۱/۰۷
۱۴			۳۰		۲۴/۹۷
۱۵	۴	۵۰۰	۴۵	۱	۲۸/۴۱
۱۶			۶۰		۳۶/۱۹
۱۷			۷۵		۳۶/۸۸
۱۸			۹۰		۳۷/۲۱

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان استریپ، نرخ استریپ سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استریپ سرب (۳۶/۱۹ درصد) در زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد و پس از آن نرخ استریپ سرب با افزایش بسیار اندک همراه بود، پس در این مرحله نیز با توجه به فاکتور هزینه و اقتصادی بودن، زمان استریپ ۶۰ دقیقه به عنوان زمان استریپ بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

جدول ۴-۱۳. پارامترهای آزمایشگاهی ثابت و متغیر تأثیرگذار و نرخ استریپ (%) برای استریپ (II) Pb از یک فاز آلی تری بوتیل فسفات اشباع شده از سرب با استفاده از یک محلول آبی شامل اسید هیدروکلریدریک

شماره آزمایش	غلظت حلال آبی اسید هیدروکلریدریک (مولار)	سرعت هم‌زنی (rpm)	زمان (دقیقه)	(V_a/V_0)	نرخ استریپ سرب (%)
۱۹				۰/۵	۸/۰۶
۲۰				۱	۳۶/۱۹
۲۱				۱/۵	۴۰/۸۶
۲۲	۴	۵۰۰	۶۰	۲	۴۹/۴۹
۲۳				۳	۵۷/۳۷
۲۴				۴	۶۸/۱۶
۲۵				۸	۹۰/۸۹

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o)، نرخ استریپ سرب نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استریپ سرب (۹۰/۸۹ درصد) در نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o) هشت به دست آمد، ولی در این مرحله با توجه به فاکتورهای هزینه، اقتصادی بودن و ...، نسبت فاز آبی به فاز آلی ۴ بهتر و منطقی‌تر بوده و به‌عنوان نسبت فاز آبی به فاز آلی مناسب برای استریپ سرب در نظر گرفته شد که در این شرایط نرخ استریپ سرب (۶۸/۱۶ درصد) به دست آمد.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و

پیشنهاداتها

۵-۱- جمع بندی

در این پایان نامه، استخراج حلالی و استریپ سرب از محلول لیچینگ هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. این تحقیق شامل ۳ مرحله اصلی فروشویی قلیایی، استخراج با حلال آلی و استریپ بوده که در هر مرحله تأثیر پارامترهای مهم عملیاتی به منظور حداکثر بازیابی سرب مورد ارزیابی قرار گرفت. در فرآیند استخراج با حلال آلی و استریپ سرب، از حلال آلی تری بوتیل فسفات (TBP) و اسید هیدروکلریدریک (HCl) به ترتیب برای استخراج و استریپ سرب استفاده شد. همچنین از کروازین به عنوان رقیق کننده حلال آلی استفاده شد. علاوه بر اینها، تأثیر هم افزایی حلال های آلی بر استخراج سرب نیز بررسی شد.

۵-۲- نتیجه گیری

نتایج بر گرفته شده از این تحقیق نشان داد که:

- (۱) تأثیر پارامترهای عملیاتی مهم شامل سرعت هم زدن، غلظت عامل فروشویی، دمای فروشویی، نسبت مایع به جامد (L/S) و زمان فروشویی بر فروشویی قلیایی سرب بررسی شد. نتایج نشان داد که از بین فاکتورهای مورد مطالعه، دمای فروشویی و نسبت مایع به جامد (L/S) بیشترین تأثیر را بر بازیابی سرب به وسیله عامل قلیایی هیدروکسید سدیم داشتند.
- (۲) حداکثر نرخ بازیابی سرب در فروشویی با هیدروکسید سدیم ۸۳/۴۷ درصد تحت شرایط عملیاتی سرعت هم زنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، غلظت عامل فروشویی ۲ مولار، دمای فروشویی ۸۰ درجه سانتی-گراد، نسبت مایع به جامد ۲۰ و مدت زمان فروشویی ۶۰ دقیقه، به دست آمد.
- (۳) اثر پارامترهای عملیاتی مهم شامل pH، دمای استخراج، غلظت حلال آلی، زمان استخراج و نسبت فاز آلی به فاز آبی (V_o/V_a) بر استخراج با حلال آلی سرب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که از بین فاکتورهای مورد مطالعه، غلظت حلال آلی تری بوتیل فسفات (TBP) و نسبت فاز آلی به

فاز آبی (V_o/V_a) بیشترین تأثیر را بر استخراج سرب به وسیله‌ی حلال آلی تری بوتیل فسفات داشتند و افزایش دو فاکتور دما و نسبت فاز آلی به فاز آبی با افزایش نرخ استخراج سرب ارتباط مستقیم دارد.

(۴) بیشترین مقدار نرخ استخراج سرب (۹۳/۶۶ درصد) با حلال آلی تری بوتیل فسفات در سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، $pH=4$ ، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت حلال آلی یک مولار، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۵ و زمان ۲۰ دقیقه به‌دست آمد، اما در این مرحله با توجه به فاکتورهای هزینه، اقتصادی بودن و غیره، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ بهتر و منطقی‌تر بوده و به‌عنوان نسبت فاز آلی به فاز آبی بهینه برای استخراج سرب در نظر گرفته شد که در این شرایط نرخ استخراج سرب (۷۰/۲۱ درصد) به‌دست آمد.

(۵) تأثیر هم‌افزایی حلال‌های آلی بر نرخ استخراج سرب (II) با استفاده از دو مخلوط دوتایی از حلال‌های آلی شامل ۱- تری بوتیل فسفات و دپا (TBP and D2EHPA) ۲- تری بوتیل فسفات و سیانکس ۲۷۲ (TBP and Cyanex 272) هر کدام به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین برای مقایسه استخراج حلالی هم‌افزایی سرب با استخراج حلالی سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات، در شرایط مشابه یک آزمایش استخراج حلالی سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات انجام شد. نتایج حاصل در دو حالت نشان داد که نرخ استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات تنها در همه‌ی موارد بیشتر از نرخ استخراج سرب با استفاده از سیستم استخراج حلالی هم‌افزایی بود. پس با توجه به این موضوع، استخراج سرب با استفاده از حلال آلی تری بوتیل فسفات بر استخراج حلالی هم‌افزایی سرب ترجیح داده شد.

(۶) به‌منظور بررسی ترمودینامیکی سیستم استخراج با حلال آلی سرب، مقادیر ۵/۸۸ کیلوژول بر مول، ۲۳/۴۷- کیلوژول بر مول و ۹۸/۵۰ ژول بر مول درجه‌ی کلون به‌ترتیب برای آنتالپی استاندارد (ΔH)، انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی استاندارد (ΔS) محاسبه شد. این مقادیر نشان دادند که واکنش از نوع گرماگیر بوده و استخراج سرب با حلال آلی تری بوتیل فسفات رقیق شده در کروژین

از محلول فروشویی شده حاوی سرب از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب بوده و واکنش صورت گرفته، خود به خودی است.

(۷) برای مشخص کردن تعداد مراحل استخراج لازم به منظور حداکثر استخراج سرب در یک سیستم استخراج با حلال آلی، با استفاده از تأثیر تغییرات نسبت فاز آلی به فاز آبی بر استخراج حلالی سرب، منحنی ایزوترم استخراج و نمودار مک کیب-تیل رسم شدند. نتایج حاصل نشان داد که ۳ مرحله استخراج برای دستیابی به ماکزیمم استخراج سرب از محلول هیدروکسید سدیم در یک نسبت فاز آبی به فاز آلی یک نیاز است.

(۸) نتایج استریپ سرب از فاز آلی با استفاده از اسید هیدروکلریک نشان داد که از بین فاکتورهای مورد مطالعه، غلظت اسید هیدروکلریک و نسبت فاز آبی به فاز آلی (V_a/V_o) بیشترین تأثیر را بر نرخ استریپ سرب داشتند و افزایش سه فاکتور زمان، غلظت حلال آبی و نسبت فاز آبی به فاز آلی با افزایش نرخ استخراج سرب ارتباط مستقیم دارد.

(۹) بیشترین مقدار نرخ استریپ سرب (۹۰/۸۹ درصد) با استفاده از حلال آبی اسید هیدروکلریک در غلظت حلال آبی ۴ مولار، سرعت هم‌زنی ۵۰۰ دور بر دقیقه، زمان ۶۰ دقیقه، نسبت فاز آبی به فاز آلی ۸ به دست آمد، اما در این مرحله با توجه به فاکتورهای هزینه، اقتصادی بودن و غیره، نسبت فاز آبی به فاز آلی ۴ بهتر و منطقی‌تر بوده و به‌عنوان نسبت فاز آبی به فاز آلی بهینه برای استریپ سرب در نظر گرفته شد که در این شرایط نرخ استریپ سرب (۶۸/۱۶ درصد) به دست آمد.

۵-۳- پیشنهادها

(۱) قدرت استخراج حلال‌های آلی TBP، Cyanex 272 و D2EHPA بر استخراج سرب از محلول هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که Cyanex 272 و D2EHPA هیچ اثری بر استخراج سرب ندارند. از طرفی با TBP هم که حدود ۷۰ درصد سرب در دمای حدود

۴۰ درجه سانتی گراد استخراج می‌گردد. لذا پیشنهاد می‌شود که قدرت استخراجی حلال‌های

آلی دیگر مانند هیدروکسی کوینولین نیز مورد بررسی قرار گیرد.

(۲) قدرت استخراجی حلال‌های مورد بررسی بویژه TBP در استخراج سرب از محلول‌های آلکالین

دیگر مانند آمونیوم مورد بررسی قرار گیرد.

(۳) در این پروژه از کروژین بعنوان رقیق کننده استفاده شده است. از آنجاییکه نوع رقیق کننده

می‌تواند تاثیر بسزایی بر قدرت استخراجی استخراج کننده داشته باشد، استفاده انواع دیگری از

رقیق کننده‌ها مانند MIBK مورد بررسی قرار گیرد.

منابع

آیتی ف.، دهقانی ه.، مختاری ا.ر. و مجتهدزاده س.ح.، (۱۳۹۳) "مطالعات ژئوشیمیایی و کانی‌شناختی کانسار سرب و روی گوشفیل ایران کوه، اصفهان"، نشریه علمی پژوهشی روش‌های تحلیلی و عددی در مهندسی معدن، شماره ۶، ص ۸۳-۹۱.

بلورفروش م. ر.، اولیازاده م. و غریبی خ.ک.، (۱۳۸۷) "بررسی عوامل مؤثر بر استخراج حلالی روی از محلول حاوی یون‌های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA" نشریه علمی-پژوهشی مهندسی معدن، دوره دوم، شماره چهارم، ص ۲۱ تا ۲۸.

حاجتی ع.، سمیعی ع.، سراجیان س. و خدادادی ا.، (۱۳۸۳) "تعیین درجه آزادی کانی‌های اکسیده روی در معدن روی و آهن گوشفیل ایران"، کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس.

حبشی ف.، (۱۳۹۳) "هیدرومتالورژی" جلد دوم، عبداللهی م.، شفائی س.ض.، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ج. ۲.

دشتی ع.، رشچی ف. و عبدی زاده ح.، (۱۳۸۳) "بازیابی سرب از پسماند حاصل از انحلال ماده معدنی اکسیده روی"، انجمن مهندسی متالورژی ایران، دانشگاه تهران.

عبدالهی م.، کلینی م.ج. و وفایی فرد م.، (۱۳۸۶) "بازیابی سرب موجود در پسماند باقیمانده از فرآیند لیچینگ کانه اکسیده روی به روش هیدرومتالورژی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱، دوره ۲۶، ۳۱-۳۷.

علامه ا.، (۱۳۶۷) "گزارش اکتشافات معدن گوشفیل"، شرکت باما وزارت صنایع و معادن.

Ahn J.W. and Lee J.C. (2011) "Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant" **Materials Transactions**, 52, pp 2228-2232.

Baba A.A. and Adekola A.F. (2013) "Solvent extraction of Pb(II) and Zn(II) from a Nigerian galena ore leach liquor by tributylphosphate and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid" **Journal of King Saud University – Science**, 25, pp 297-305.

Baba A.A., Adekola F.A., Ghosh M.K., Salubi Y.A., Oyedotun M.O., Rout P.O., Sheik A.R. and Pradhan S.R. (2013) "Leaching of lead from spent motorcycle battery in hydrochloric acid: Part II. Solvent extraction studies" **Acta Metallurgica Slovaca**, 19, pp 73-80.

Baba, A.A., (2008) "Recovery of zinc and lead from sphalerite, galena and waste materials by hydrometallurgical treatments" (Ph.D Thesis). **Department of Chemistry, University of Ilorin, Ilorin Nigeria**, p. 675 (544 refs).

Barid., Lo.T. and Hanson M.E (1983) "**Handbook of solvent extraction**", GSA.

Behnajady B., Moghaddam J., Behnajady M.A. and Rashchi F. (2012) "Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residues in NaCl-H₂SO₄-Ca(OH)₂ media by the Taguchi method" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51, pp 3887-3894.

- Chen A., Zhao Z., Jia X., Long S., Huo G. and Chen X. (2009) "Alkaline leaching Zn and its concomitant metals refractory hemimorphite zinc oxide ore" **Hydrometallurgy**, **97**, pp 228-232.
- Dapaah A.R.K., Takano N. and Ayame A. (1999) "Solvent extraction of Pb(II) from acid medium with zinc hexamethylenedithiocarbamate followed by back-extraction and subsequent determination by FAAS" **Analytica Chimica Acta**, **386**, pp281–286.
- Daryabor M., Ahmadi A. and Zilouei H. (2016) "Solvent extraction of cadmium and zinc from sulphate solutions: comparison of mechanical agitation and ultrasonic irradiation", **Ultrasonics Sonochemistry**, **34**, pp 931-937.
- Demir F., Lacin O. and Donmez B. (2006) "Leaching Kinetics of Calcined Magnesite in Citric Acid Solutions" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **45**, pp 1307-1311.
- Draa M.T., Belaid T. and Benamor M. (2004) "Extraction of Pb(II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272)" **Separation and Purification Technology**, **40**, pp 77–86.
- Erdem M. and Yurten M. (2015) "Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide" **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, **51 B**, pp 89–95.
- Ertan B. and Erdoğan Y. (2016) "Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction" **Powder Technology**, **295**, pp 254–260.
- Faiku F., Haziri A., Gashi F. and Faiku H. (2015) "Extraction of Copper, Lead and Nickel from Hydrochloric Acid Solutions by N-Methyl-N,N,N-Trioctyloctan-1-Ammonium Chloride in Methyl Isobutyl Ketone" **International Journal of Sciences**, **22**, pp 393-402.
- Farahmand F., Moradkhani D., Safarzadeh M.S. and Rashchi F. (2009) "Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues process optimization using orthogonal array design methodology" **Hydrometallurgy**, **95**, pp 316-324.
- Feng Q., Wen Sh., Wang Y., Zhao W. and Deng J. (2014) "Investigation of leaching kinetics of cerussite in sodium hydroxide solutions" **Physicochem. Probl. Miner. Process**, **51**, pp 491-500.
- Feng Q., Wen Sh., Wang Y., Zhao W. and Liu J. (2015) "Dissolution kinetics of cerussite in acidic sodium chloride solutions" **Bulletin of the Korean Chemical Society**, **36**, pp 1100-1107.
- Finzgar N. and Lestan D. (2006) "Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA" **Chemosphere**, **66**, pp 824-832.
- Holdich R.G. and Lawson G.J. (1985) "The solvent extraction of lead from chloride solutions using Di(2Ethylhexyl)phosphoric acid" **Hydrometallurgy**, **14**, pp 387-393.
- Huynh H.T. and Tanaka M. (2003) "Removal of Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn from an Aqueous Nitrate Medium with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Impregnated Kapok Fiber" **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **42**, pp 4050-4054.
- Inoue S., Maesaki H. and Matsubara M. (1990) "Solvent Extraction of Copper(II) and Lead(II) with N-p-Aikyloxybenzoyl-Nphenylhydroxylamine" **Solvent Extraction and Ion Exchange**, **8**, pp 257-269.
- Jha M.K., Kumar V. and Singh R.J. (2001) "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes" **Resources, Conservation and Recycling**, **33**, pp 1–22.

Jha M.K., Kumari A., Choubey P.K., Lee J.C., Kumar V. and Jeong J.K. (2012) "Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs)" **Hydrometallurgy**, **121-124**, pp 28-34.

Jia, Q., Li, D. and Niu, C., (2002) "Synergistic extraction of zinc(II) by mixtures of primary amine N1923 and Cyanex 272" **Solvent Extraction. Ion Exchange**, **20**, pp 751–764.

Jiang M., Yang B., Wu J., Zhai Y. and Zhou Y. (2009) "Study on experiment and mechanism of thermal dissolved sulfuration of low grade lead-zinc oxide ore in lanpin" **Acta Metallurgica sinica**, **22**, pp291-296.

Ju Sh., Motang T., Shenghai Y. and Yingnian L. (2005) "Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution" **Hydrometallurgy**, **80**, pp 67-74.

Konczyk J., Kozłowski C. and Walkowiak W. (2012) "Lead(II) Removal From Aqueous Solutions by Solvent Extraction With TETRACARBOXYLRESORCIN[4]ARENE" **Physicochem. Probl. Miner. Process**, **49**, pp 213-222.

Li C., Wen Q., Hong M., Liang Z., Zhuang Z. and Yu Y. (2017) "Heavy metals leaching in bricks made from lead and zinc mine tailings with varied chemical components" **Construction and Building Materials**, **134**, pp 443–451.

Liu D., Cao K. and Jia Q. (2013) "Extraction of lead, copper, and bismuth with mixtures of N,N-di(1-methylheptyl) acetamide and neutral organophosphorus extractants" **Separation and Purification Technology**, **118**, pp 492–496.

Liu Q., Yang Sh., Chen Y., He J. and Xue H. (2014) "Selective recovery of lead from zinc oxide dust with alkaline Na₂EDTA solution" **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, **24**, pp 1179-1186.

Liu Q., Zhao Y. and Zhao G. (2011) "Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides" **Hydrometallurgy**, **110**, pp 79-84.

Liu Q., Zhao Y. and Zhao G. (2011) "Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides" **Hydrometallurgy**, **110**, pp 79-84.

Masana A. and Valiente M. (1987) "Solvent Extraction of lead by Trilaurylammonium chloride dissolved in toluene from different chelate media" **Solvent Extraction and Ion Exchange**, **5**, pp 667-685.

McDonald C., Mahayni M.M. and Kanjo M. (1978) "Solvent extraction studies of lead using Alamine 336 and Aliquat 336-S" **Separation Science and Technology**, **13**, pp 429-437.

Menoyo B., Elizalde M.P. and Almela A. (2001) "Extraction of lead by CYANEX 302 from phosphoric acid media" **Solvent Extraction and Ion Exchange**, **19**, pp 677-698.

Miguel E.R.D.S., Aguilar J.C., Rodriguez M.T.J. and Gyves J.D. (2000) "Solvent extraction of Ga (III), Cd (II), Fe (III), Zn (II), Cu (II) and Pb (II) with ADOGEN 364 dissolved in kerosene from 1–4 mol dm⁻³ HCl media" **Hydrometallurgy**, **57**, pp 151–165.

Mishra S. and Sahu S.K. (2016) "Solvent extraction of Ce(III) from nitric acid medium using binary mixture of PC 88A and Cyanex 921" **Hydrometallurgy**, **166**, page 252-259.

Moradi S. and Monhemius A.J. (2011) "Mixed sulphide–oxide lead and zinc ores: Problems and solutions" **Minerals Engineering**, **24**, pp 1062–1076.

Moradi S. and Monhemius A.J. (2011) "Mixed sulphide–oxide lead and zinc ores: Problems and solutions" **Minerals Engineering**, **24**, pp 1062–1076.

Moradkhani D., Sedaghat B., Alavi A., Hajisolimani B. and Alimardani R. (2015) "Lead Metal Production in an Alkaline Solution from Zinc Plant Residue (ZPR)" **Hydrometallurgical processes**, **32**, pp 51-57.

Nagib S. and Inoue K. (2000) "Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching" **Hydrometallurgy**, **56**, pp 269–292.

Qiao J., Sun H., Luo X., Zhang W., Mathews Sh. and Yin X. (2016) "EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil" **Chemosphere**, **167**, pp 422-428.

Rao S., Yang T., Zhang D., Liu W., Chen L., Hao Z., Xiao Q. and Wen J. (2015) "Leaching of low grade zinc oxide ores in NH₄Cl-NH₃ solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents" **Hydrometallurgy**, **158**, pp 101-106.

Şahin M. and Erdem M. (2015) "Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching" **Hydrometallurgy**, **153**, pp 170–178.

Santos F.M.F., Pina P.S., Porcaro R., Oliveira V.A., Silva C.A. and Leão V.A. (2010) "The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide" **Hydrometallurgy**, **102**, pp 43-49.

Soltani H., Yaftian M.R., Zamani A. and Ghorbanloo M. (2015) "Selective liquid-liquid extraction of lead ions using newly synthesized extractant 2-(Dibutylcarbamoyl)benzoic acid", **Analytical and Bioanalytical Chemistry Research**, **2**, pp 91-98.

Turan M.D., Altundogan H.S. and Tumen F. (2004) "Recovery of zinc and lead from zinc plant residue" **Hydrometallurgy**, **75**, pp 169–176.

Wang L., Mu W., Shen H., Liu Sh. and Zhai Y. (2015) "Leaching of lead from zinc leach residue in acidic calcium chloride aqueous solution" **International Journal of Minerals**, **22**, pp 460-466.

Wang L., Mu W., Shen H., Liu Sh. and Zhai Y. (2015) "Leaching of lead from zinc leach residue in acidic calcium chloride aqueous solution" **International Journal of Minerals**, **22**, pp 460-466.

Wojciechowska A., Wieszczycka K., Wojciechowska I. and Olszanowski A. (2016) "Lead(II) extraction from aqueous solutions by pyridine extractants" **Separation and Purification Technology**, **177**, pp 239–248.

Wood D.J., Law J.D. and Tullock P.A. (1997) "Extraction of lead and strontium from hazardous waste streams by solvent extraction with 4',4',(5')-DI-(T-BUTYLDICYCLOHEXO)-18 CROWN-6" **Solvent Extraction and Ion Exchange**, **15**, pp 65-78.

Wu Z.H., Dreisinger D.B., Urch H. and Fassbender S. (2014) "Fundamental study of lead recovery from cerussite concentrate with methanesulfonic acid (MSA)" **Hydrometallurgy**, **142**, pp 23-35.

Xiang L., Yun S. and Yong-bing L. (2014) "Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from soil stabilized by lime stabilized sludge" **Environmental Science**, **35**, pp 1946-1954.

Zhang Y., Hua Y., Gao X., Xu C., Li J., Li Y., Zhang Q., Xiong L., Su Z., Wang M. and Ru J. (2016) "Recovery of zinc from a low-grade zinc oxide ore with high silicon by sulfuric acid curing and water leaching" **Hydrometallurgy**, **166**, pp 16-21.

Zhang Y.L., Yu X.J. and Li X.B. (2012) "Kinetics of simultaneous leaching of Ag and Pb from hydrometallurgical zinc residues by chloride" **Rare Metals**, **31**, pp 402-409.

Zhu X.F., He X., Yang J.K., Gao L.X., Liu J.W., Yang D., Sun X.J., Zhang W., Wang Q. and Kumar R.V. (2013) "Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid" **Journal of Hazardous Materials**, **250-251**, pp 387-396.

Abstract:

In this research, solvent extraction process of lead from sodium hydroxide leaching solution using Tri-butyl phosphate (TBP) diluted in kerosene and its stripping by hydrochloric acid were investigated. The influence of important parameters including pH, temperature, extractant concentration, extraction time and organic to aqueous phase ratio were determined on the lead extraction. The results indicated that TBP concentration and phase ratio had the highest effect on lead extraction and an increase in the temperature and organic to aqueous phase ratio is directly related to the increase in lead extraction rate. The highest lead extraction value (93.66%) was obtained at agitation speed of 500 rpm, pH 4, temperature of 40 °C, 1 M TBP concentration, organic to aqueous phase ratio of 5 and extraction time of 20 min. Also, the synergistic effect of organic solvents including D2EHPA and Cyanex 272 with TBP was investigated on the lead extraction rate. The findings demonstrated that the lead extraction rate using TBP is the higher than synergistic extraction system. Thermodynamic parameters including standard enthalpy (ΔH), Gibb's free energy (ΔG) and entropy (ΔS) for the extraction process by TBP were determined and their amounts were achieved to be 5.88 kJ/mol, -23.47 kJ/mol and 98.5 J/mol.K, respectively, which indicates favorable lead extraction in term of thermodynamics. The McCabe–Thiele diagram was also used to estimate the theoretical stages number of extraction, which the results showed that three stages are required to achieve the maximum extraction of lead in an organic to aqueous phase ratio of 1. Finally, the effect of important factors including hydrochloric acid concentration, stirring speed, stripping time and aqueous to organic phase ratio were evaluated on the lead stripping rate. The results showed that among the factors studied, the acid concentration and aqueous to organic phase ratio had the highest effect on lead stripping by HCl and around 68% lead was recovered using 4 M hydrochloric acid at an aqueous to organic phase ratio of 4.

Keywords: Lead solvent extraction, Stripping, Alkaline leaching, Tri-butyl phosphate, The synergistic solvent extraction



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics
MSc Thesis in Mineral Processing Engineering

Title of Thesis:

Solvent extraction and stripping of lead from NaOH leaching solution

By: Mojtaba Rasoulizadeh

Supervisors:

Dr. A. Azizi

Dr. M. Karamouzian

September 2017