

فرایند پروتونه شدن حلال آلی تری اکتیل آمین (TOA) توسط اسید سولفوریک

نسرین بیگدلو^{۱*}، سعیرا محمودی^۲، اسکندرکشاورز علمداری^۱، زهرا مصحفی شبستری^۲

^۱تهران، مرکز تحقیقات سیاست علمی کشور

^۲تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشکده معدن و متالورژی

تاریخ ثبت اولیه: ۸۷/۴/۳۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۲/۱۲/۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۲/۲۹

چکیده هدف از ارائه این مقاله بررسی عوامل مختلفی چون غلظت استخراج کننده، دما و غلظت اصلاح کننده بر میزان جذب پروتون اسید سولفوریک توسط حلال آلی تری اکتیل آمین در بازیابی آنیون های فلزاتی از قبیل وانادیوم می باشد. برای این منظور با تغییر پارامترهای دما، غلظت اسید سولفوریک، غلظت حلال آلی TOA و اصلاح کننده اکتانول، به بررسی درصد استخراج اسید پرداخته شده است. این بررسی ها نشان داده اند واکنش جذب پروتون توسط TOA گرمازا بوده، افزایش غلظت استخراج کننده باعث افزایش درصد استخراج می شود. از طرفی تغییرات غلظت اصلاح کننده بر استخراج بی اثر است و صرفاً جدایش دو فاز را تسهیل می کند. واکنش استوکیومتریکی جذب پروتون همراه با استخراج دو مول اسید و سه مول آب است.

کلمات کلیدی: استخراج حلالی، TOA، اکتانول، اسید سولفوریک، پروتونه شدن

Protonation of Trioctylamine (TOA) With Sulfuric Acid

N. Bigdelou¹, S. Mahmoodi², E. Keshavarz Alamdari², Z. Moshafi Shabestari²

¹National Research Institute for Science Polic, Tehran, Iran

²Department of mining and metallurgical engineering, university of Amirkabir, Tehran, Iran

Abstract Separation of sulfuric acid with TOA from acidic solution for many metals ion recovery through solvent extraction method has been investigated. The effect of concentration of TOA as an extractant and octanol as modifier has been studied. Also the effect of temperature and water adsorption has been studied. An organic phase containing TOA as extractant, octanol as modifier and Kerosene as diluent. Increase in the TOA concentration leads to an increase of the amount of acid extracted in the organic phase. Adsorption of sulfuric acid with TOA is an exothermic reaction. stoichiometric coefficients of sulfuric acid in this reaction has been determined by slope analysis method. It has been shown that 3 moles of TOA extracts 2 moles of sulfuric acid and 3 moles of water.

Keywords: Solvent Extraction, TOA, Octanol, Sulfuric Acid, Protonation.

* عهده دار مکاتبات

۱- مقدمه

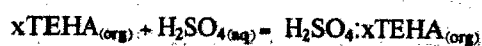
تیتانیوم و وانادیوم از محلول‌های اسیدی استفاده می‌شود [۳]-

[۱]

استخراج توسط آمین‌ها شامل دو مرحله استخراج اسید (پروتونه شدن) و تعویض یون فلزی می‌باشد. پروتونه شدن، جذب هیدروژن اسید توسط فاز آلی و به عبارتی استخراج اسید می‌باشد که مورد بررسی قرار گرفته است و نظریه‌های متفاوتی برای شکل کمپلکس بدست آمده ارائه شده است [۶]- [۴]. با توجه به اهمیت اسید سولفوریک در انحلال و استخراج فلزات مختلف، استخراج این اسید توسط آمین‌های نوع اول تا سوم مورد توجه محققین مختلف قرار گرفته است [۱۰-۷].

برای استخراج اسید سولفوریک توسط آمین نوع سوم TEHA واکنش زیر پیشنهاد شده است [۷]:

(معادله ۱)



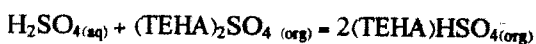
اگر غلظت اسید سولفوریک کمتر از یک مولار باشد، واکنش استوکیومتری زیر بین دو مول آمین و یک مول اسید انجام شده و یک کمپلکس آمینو سولفات تشکیل می‌شود:

(معادله ۲)



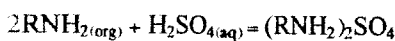
و در صورتیکه غلظت اسید افزایش یابد در آن صورت کمپلکس آمینو سولفات تشکیل شده در واکنش (۲) به صورت استوکیومتری با یک مول اسید دیگر به صورت زیر واکنش می‌دهد:

(معادله ۳)

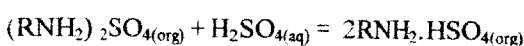


استخراج اسید سولفوریک توسط آمین نوع اول primene-JMT نیز مورد بررسی قرار گرفته و دو واکنش زیر برای استخراج اسید در مراحل مختلف پیشنهاد شده است [۸ و ۹]:

(معادله ۴)



(معادله ۵)



استخراج حلالی کاربرد وسیعی در متالورژی استخراجی دارد. این فرایند یکی از روش‌های تخلیص یون فلزات در محلول‌های حاصل از لیچینگ می‌باشد که امروزه بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در استخراج حلالی رزین‌های به کار رفته، مایع هستند. در این حالت همه مولکول‌ها با مایع درگیر می‌شوند، این روش در واقع یک روش غیرمستقیم جدایش است و پس از قرار گرفتن در فاز آلی مجدداً یازبایی شده و جدایش آن صورت می‌گیرد. فرایند استخراج حلالی براساس انحلال یک جزء از محلول در یک فاز و عدم انحلال آن در فاز دیگر انجام می‌شود و به این ترتیب می‌توان مواد را به صورت انتخابی جدا نمود.

برای به دست آوردن حلال‌های مناسب معمولاً از رقیق کننده‌ها استفاده می‌شود. رقیق کننده با رقیق و حل کردن استخراج کننده باعث کاهش مصرف حلال آلی و همچنین کم شدن ویسکوزیته و دانسیته فاز آلی می‌شود. در استخراج حلالی معمولاً از اصلاح کننده برای بهبود پخشیدن به فرایند استخراج و یا بهبود خواص فاز استخراج کننده استفاده می‌شود. علاوه بر این تنظیم کننده PH ماده ای است که برای کنترل اسیدیته در طول عملیات استخراج به کار می‌رود. معمولاً از اسید سولفوریک، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و یا آمونیاک جهت تنظیم و کنترل اسیدیته استفاده می‌شود.

استخراج حلالی با مکانیزم‌های مختلف از جمله تعویض یونی (کاتیونی یا آنیونی) انجام می‌شود. فرایندهای استخراج با تعویض کاتیونی شامل جایگزینی کاتیون فلزی با یون هیدروژن ترکیب محلول در فاز آلی صورت می‌گیرند. تعویض آنیونی هم شامل جایگزینی یون‌های کمپلکس فلزی با آنیون‌های زنجیره بلند آلکیل آمین می‌باشد که شامل آمین‌های آلی نوع اول تا سوم و نوع چهارم می‌باشند. این مایعات اغلب با نام استخراج کننده‌های آنیونی مایع خوانده می‌شوند. به عنوان مثال از تری اکتیل آمین (TOA) می‌توان به عنوان استخراج کننده آمین نوع سوم نام برد. از این آمین در فرایندهای صنعتی استخراج فلزات برای استخراج فلزاتی مانند پلاتین، مولیبدن،

(۵)

درصد استخراج بررسی شده و مکانیزم استخراج پیشنهاد گردیده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

برای تهیه فاز آلی در این تحقیق از انحلال حلال آلی تری اکتیل آمین به فرمول $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ و جرم مولی $353/67$ گرم از محصولات شرکت Fluka با غلظت $0/23-0/9$ مول بر لیتر و همچنین اصلاح کننده اکتانول به فرمول $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ و جرم مولی $130/23$ گرم از محصولات شرکت Merck با غلظت $0/6-1/9$ مول بر لیتر در رقیق کننده کروزیل صنعتی که از پالایشگاه تهران تهیه شده استفاده گردید. برای تهیه فاز فاز آبی از محلول های اسیدی با غلظت $3/5-0/125$ مول بر لیتر که از انحلال اسید سولفوریک 98% آزمایشگاهی شرکت باران در آب مقطر استفاده شد. برای آزمایشات تیتراسیون هیدروکسید پتاسیم $0/1$ نرمال استاندارد مورد استفاده قرار گرفت. الکل اتیلیک صنعتی به عنوان رقیق کننده فاز آلی برای تشکیل محیط واسط تیتراسیون و فنل فتالین با خلوص آزمایشگاهی نیز به عنوان معرف استفاده شد.

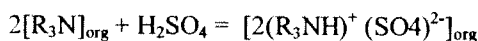
۲-۲- روش آزمایش

حجم های مساوی (25 CC) از محلول های آبی و آلی در دمای محیط، داخل ارلن 250 سی سی ریخته شده، مخلوط فوق برای نیل به تعادل در شرایط آزمایش توسط لرزاننده^۱ به مدت 30 دقیقه هم زده شد. سپس دو فاز توسط قیف دکانتور از هم جدا شده و میزان اسید هر فاز به صورت جداگانه توسط تکنیک تیتراسیون مورد مطالعه قرا گرفت. برای این منظور از روش تیتراسیون مستقیم با استفاده از محلول هیدروکسید پتاسیم استاندارد با غلظت $0/1$ و $0/01$ مول بر لیتر و شناساگر فنل فتالین برای آنالیز محلول های آبی استفاده شد. فاز آلی نیز پس از رقیق شدن با الکل اتیلیک، با روش فوق آنالیز گردید. همچنین آزمایشات، غیر از دمای محیط در دماهای 273 ، 278 ، 313 و 333 درجه کلوین تکرار شدند. برای تنظیم دما از حمام آبگرم با دقت ± 1 درجه سانتیگراد استفاده شد.

RNH_2 و زیر نویس org به ترتیب نشان دهنده آمین نوع اول primene-JMT و فاز آلی می باشند.

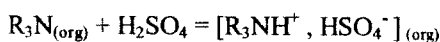
علاوه بر این در استخراج اسید سولفوریک توسط آمین نوع سوم Alamine336 نیز واکنش زیر پیشنهاد شده است: [۸]

(معادله ۶)



در اینجا نیز R_3N نشان دهنده آمین نوع سوم Alamine336 می باشد. استخراج اسید سولفوریک به وسیله آمین نوع سوم TOA نیز مورد بررسی قرار گرفته و واکنش زیر برای پروتونه شدن TOA پیشنهاد شده است [۱۰]:

(معادله ۷)



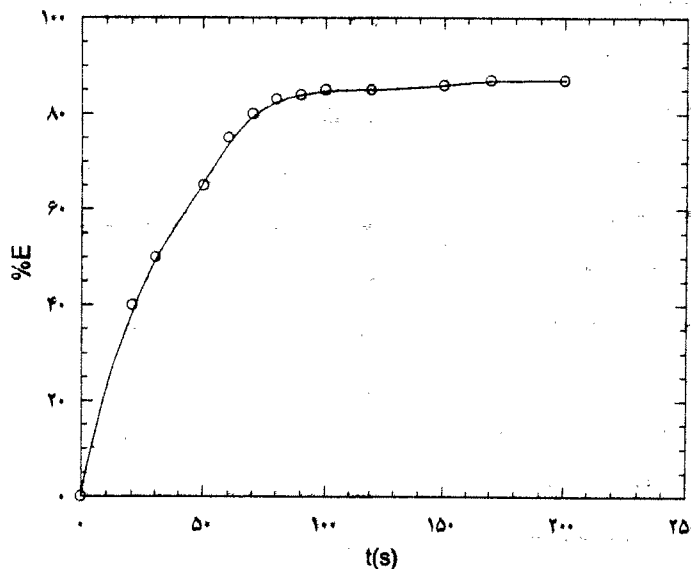
همانگونه نشان داده شد در مقالات بررسی شده اثر عوامل مختلف بر فرایند استخراج اسید به طور مستقل بررسی شده است. علاوه بر این در اکثر مطالعات انجام شده در رابطه با استخراج فلزات بررسی های انجام گرفته بر روی تاثیر اسید به کار رفته صرفاً در جهت بررسی استخراج فلز و تنظیم اسیدیته محلول برای انجام واکنش بوده است. لذا می توان نتیجه گیری کرد که در این شرایط به دلیل شرایط ایجاد شده نتایج بررسی های دینامیک که همزمان با پروتونه شدن و استخراج فلز است نمی تواند دقیقاً بیانگر شرایط اصلی سیستم باشد. در نتیجه منطقی به نظر می رسد که از ابتدا حلال مورد استفاده را تحت شرایط یکسان با حجم مشخص اسید پروتونه کرده و سپس از این محلول برای استخراج فلز یا فلزات مورد نظر استفاده کرد. در این شرایط بهتر است برای تنظیم اسیدیته در جریان کار از اسید رقیق استفاده شود تا شرایط کار همواره ثابت بماند. از آنجائیکه تا به حال هیچ مقاله ای در زمینه بررسی عوامل مختلف بر پروتونه شدن TOA و انتخاب شرایط بهینه آن انتشار نیافته است لذا نتایج بدست آمده در این مقاله نوعاً دارای نوآوری می باشد. علاوه بر این در این مقاله، با رویکرد ترمودینامیکی و با استفاده از روش آنالیز شیب استخراج اسید سولفوریک توسط حلال آلی TOA و اثر عوامل مختلف بر

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سینتیک فرایند پروتونه شدن

از آن تغییرات جزئی بر منحنی مشاهده می شود که در ۱۸۰ ثانیه این تغییرات متوقف شده است. از آنجائیکه در این مقاله مطالعه واکنش از دیدگاه تعادلی مدنظر می باشد، اطمینان از حصول تعادل در ۳ دقیقه برای کلیه ترکیبات و شرایط بررسی شده وجود ندارد. بنابراین برای اطمینان از رسیدن به تعادل نهایی میان فاز آبی و فاز آلی، نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند استخراج قرار می گیرند اما از دیدگاه صنعتی به نظر می رسد واکنش در ۲ دقیقه کامل می شود و نگه داری نمونه بیش از این زمان توجیه قابل قبولی ندارد [۱۱].

برای تعیین زمان انجام آزمایشات و سینتیک استخراج اسید توسط حلال آلی مطالعه بر روی واکنش پروتونه شدن با حلال تری اکتیل آمین با غلظت ۰/۴۵ مول بر لیتر، در حضور اصلاح کننده اکتانول با غلظت ۱/۲۷ مول بر لیتر در دمای ۲۹۸ درجه کلون انجام شد. نتیجه این بررسی در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می شود واکنش به سرعت در لحظات اول شروع شده به طوریکه ۷۵٪ اسید در دقیقه اول پس از اختلاط استخراج شده است و با افزایش زمان تا ۱۰۰ ثانیه، منحنی به حالت ثابت رسیده و پس



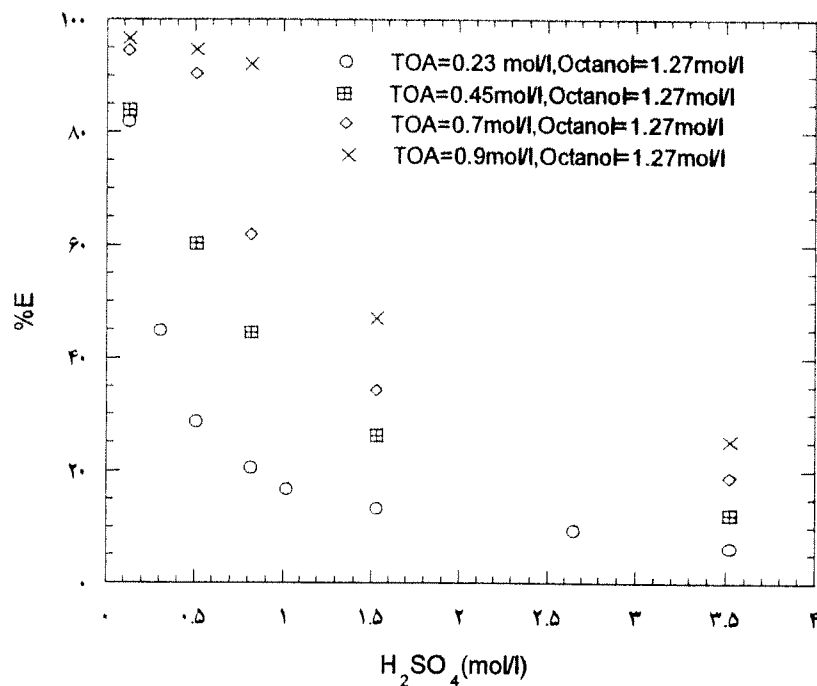
شکل ۱. سینتیک واکنش استخراج اسید سولفوریک

(تری اکتیل آمین: ۰/۴۵ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۲۷ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلون)

بر لیتر متغیر است. نتایج حاصل در شکل (۲) نشان می دهد با افزایش غلظت حلال آلی، درصد استخراج اسید سولفوریک افزایش می یابد. البته باید توجه داشت همواره نمی توان با افزایش غلظت حلال استخراج کننده، استخراج بیشتری داشت زیرا افزایش غلظت استخراج کننده از طرفی سبب افزایش چگالی و ویسکوزیته فاز آلی شده و جدایش دو فاز آبی و آلی را با مشکل روبه رو می کند بنابراین با توجه به نتایج، باید شرایط بهینه در نظر گرفته شود.

۳-۲- تاثیر غلظت حلال آلی TOA بر فرایند پروتونه شدن

پیش بینی می شود هرچه غلظت استخراج کننده افزایش یابد، درصد اسید استخراج شده هم بیشتر شود زیرا استخراج کننده مستقیماً وارد واکنش شده و اسید موجود در فاز آبی را استخراج می کند. برای بررسی تاثیر غلظت استخراج کننده بر استخراج اسید سولفوریک، آزمایشات استخراج اسید در غلظت های مختلف تری اکتیل آمین و غلظت ثابت اکتانول مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت اکتانول به طور ثابت ۱/۲۷ مول بر لیتر و غلظت استخراج کننده از ۰/۲۳ تا ۰/۹ مول



شکل ۲. تاثیر غلظت استخراج کننده بر درصد استخراج اسید

(تری اکتیل آمین: ۰/۹، ۰/۲۳/۰/۴۵/۷، ۰/۰ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۲۷ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلوین)

همواره سنگین‌تر از فازهای آلی بوده و در پایین قرار می‌گیرد و فاز آلی که بین دو فاز سبک و سنگین قرار دارد از کمپلکس-های نامحلول تری اکتیل آمین تشکیل شده و چون حجم کمتری نسبت به فاز آلی سبکتر دارد، واکنش آن به اتمام رسیده و تمایلی به ادامه واکنش ندارد لذا از انتقال جرم بین دو فاز جلوگیری کرده و سرعت واکنش را به حداقل می‌رساند بنابراین حضور یک الکل (اکتانول) لازم است تا با افزایش قطبیت کروزین، قابلیت انحلال آن را در تری اکتیل آمین افزایش داده و مانع ایجاد فاز سوم شود.

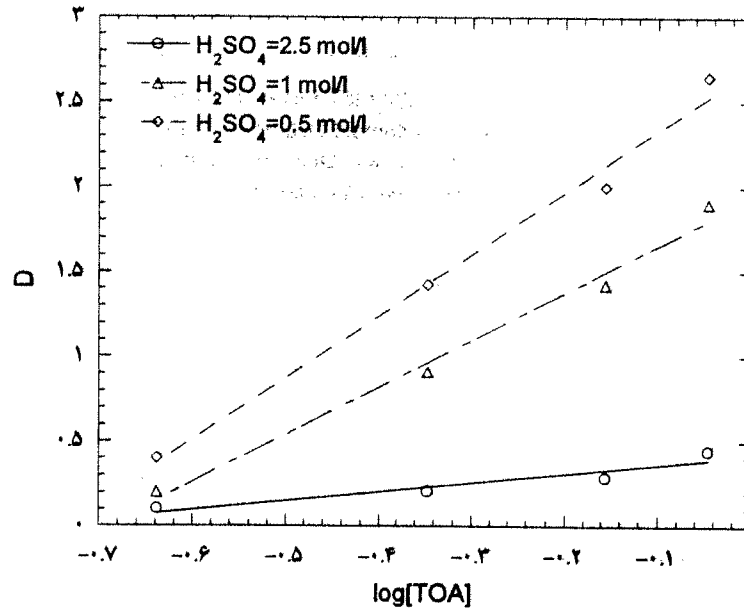
برای بررسی اثر اصلاح کننده بر درصد استخراج اسید، آزمایش‌های استخراج حلالی در غلظت ثابت استخراج کننده، با غلظت‌های مختلف اکتانول انجام شده و نتایج آن در شکل (۴) آمده است.

همانطور که در شکل نشان داده شده است، منحنی استخراج در غلظت‌های مختلف اکتانول تفاوت چشمگیری با یکدیگر ندارند لذا افزایش میزان اکتانول تاثیری بر درصد استخراج ندارد.

شکل (۳) ضریب توزیع اسید را بر حسب غلظت‌های مختلف TOA نشان می‌دهد. همانطور که از شکل پیداست، ضریب توزیع در غلظت‌های اسیدی بالاتر از ۱/۵ مول بر لیتر و غلظت‌های مختلف حلال آلی بر هم منطبق می‌باشد که این نتیجه در شکل (۲) نیز به وضوح دیده می‌شود و درصد استخراج در غلظت‌های بالاتر از غلظت یاد شده تقریباً ثابت است.

۳-۳- تاثیر غلظت اصلاح کننده (اکتانول) بر فرایند پروتونه شدن

به‌طور کلی آمین‌ها استخراج کننده‌های خوبی هستند ولی به دلیل دارا بودن جرم مولکولی بالا در ترکیبات غیر قطبی، آلفاتیک و آروماتیک حل نشده و دو فازی می‌شوند که یک فاز اشباع از آمین (تری اکتیل آمین) حل شده و فاز دیگر اشباع از کروزین حل شده در تری اکتیل آمین است. پس از سه فازی شدن سیستم، فازی که دانسیته بیشتری دارد در پایین و فاز سبکتر در بالا قرار می‌گیرد. تجربه ثابت کرده است که فاز آبی

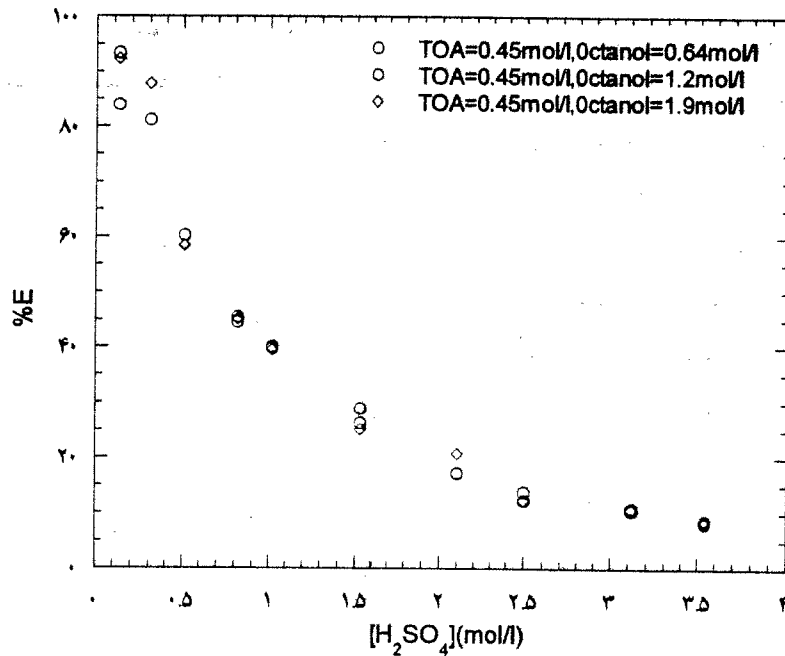


شکل ۳. تاثیر غلظت استخراج کننده بر ضریب توزیع

(تری اکتیل آمین: ۰/۹، ۰/۲۳/۰/۴۵/۷، ۰/۱ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۲۷ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلوین)

آن در استخراج ضروری است زیرا با افزایش اکتانول قطبیت کروزیف افزایش یافته و مانع از دو فازی شدن محلول آلی و تشکیل امولسیون می شود.

اما در اکتانول ۵٪ فاز آلی تبدیل به دو فاز شده و استخراج صورت نمی گیرد. به عبارتی افزایش اصلاح کننده در افزایش و یا کاهش درصد استخراج نقشی ندارد ولی حضور



شکل ۴. تاثیر غلظت اصلاح کننده بر درصد استخراج اسید

(تری اکتیل آمین: ۰/۲۵ مول بر لیتر، اکتانول: ۰/۱۶۴/۱/۲/۹ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلوین)

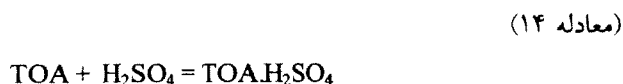
ضریب توزیع در غلظت های مختلف اکتانول تقریباً با هم برابرند و نمودار حاصل خط راست می باشد به عبارت دیگر توزیع اسید در فاز آلی در با افزایش غلظت اکتانول در فاز آلی،

شکل (۵) ضریب توزیع اسید را بر حسب غلظت های مختلف اکتانول در نمونه هایی با غلظت های اسیدی متفاوت و در دمای محیط نشان می دهد. همانطور که مشخص شده است

که $[TOA]_0$ غلظت اولیه TOA می باشد که به ازای ۱۶۲ گرم بر استخراج کننده ۰/۴۵ مول بر لیتر می باشد. از روابط فوق به رابطه (۱۳) می توان رسید:

$$f(Acid) = \log\left(\frac{[Acid]_{org}}{n}\right) - \log\left([TOA] - \frac{[Acid]_{org}}{n}\right) \\ = n \log[Acid]_{aq} + \log \frac{K}{Q} \quad (\text{معادله ۱۳})$$

رابطه (۸) یک واکنش شیمیایی است و ضریب استوکیومتری n همواره عددی طبیعی می باشد لذا برای به دست آوردن این ضریب می توان از روش سعی و خطا در رابطه (۱۳) استفاده کرد [۱۲]. بدین ترتیب که اعداد مختلفی را به جای n در رابطه قرار داده و به ازای هر عددی نمودار $f(acid_{org})$ بر حسب $\log[acid_{aq}]$ رسم می شود. شیب این خطوط مقدار n را نشان می دهد و جایی که شیب پیشنهادی به شیب خط رسم شده نزدیکتر باشد، مقدار واقعی n در معادله (۸) می باشد. با توجه به تکرارپذیری خوبی که نمونه های با غلظت استخراج کننده ۱۶۲ گرم بر لیتر داشتند ضرایب توسط نمودارهای حاصل از این نمونه ها محاسبه شده و شیب خطوط در نمودارهای (۶) و (۷) تقریباً یک می باشد. [۱۲] به عبارت دیگر به ازای یک مول TOA، یک مول اسید سولفوریک استخراج شده است. بنابراین واکنش (۷) را می توان به صورت زیر نوشت:



۳-۵- تاثیر دما

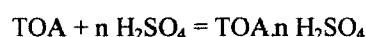
همه واکنش های شیمیایی گرمازا یا گرماگیر هستند در واکنش استخراج اسید با استفاده از روابط زیر آنتالپی واکنش را می توان محاسبه کرد.

$$\log k_{app} = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + \frac{\Delta S}{2.3R} \quad (\text{معادله ۱۵})$$

تغییری نمی کند بنابراین غلظت اکتانول بر درصد استخراج اسید بی اثر است.

۳-۴- محاسبه ضرایب استوکیومتریک استخراج اسید (فرایند پروتونه شدن)

فرض می شود هر مول استخراج کننده قادر به استخراج n مول از اسید باشد، بنابراین مکانیزم استخراج اسید توسط حلال TOA به صورت



نوشته می شود. ثابت تعادل واکنش به صورت رابطه (۹) نوشته می شود:

$$K = \frac{[TOA.nH_2SO_4]}{[TOA][H_2SO_4]^n} \times \frac{\gamma_{TOA.nH_2SO_4}}{\gamma_{TOA}\gamma_{H_2SO_4}^n} = \frac{[TOA.nH_2SO_4]}{[TOA][H_2SO_4]^n} \times Q \quad (\text{معادله ۹})$$

Q ثابت ضریب اکتیویته و n تعداد مولکول های اسید جذب شده می باشد و رابطه (۱۰) از آن به دست می آید.

(معادله ۱۰)

$$\log \frac{K}{Q} = \log[TOA.nH_2SO_4] - \log[TOA] - n \log[H_2SO_4]$$

بر اساس ضرایب استوکیومتری^۱ طبق واکنش (۸) می توان نوشت:

(معادله ۱۱)

$$[Acid]_{org} = n \times [TOA.nH_2SO_4] \\ [Acid]_{aq} = [H_2SO_4] \\ [TOA] = [TOA]_0 - [TOA.nH_2SO_4]$$

با جایگزین کردن رابطه (۱۱) در رابطه (۱۰) نتیجه می شود:

(معادله ۱۲)

$$\log \frac{K}{Q} = \log\left(\frac{[Acid]_{org}}{n}\right) - \log\left([TOA]_0 - \frac{[Acid]_{org}}{n}\right) - n \log[Acid]_{aq}$$

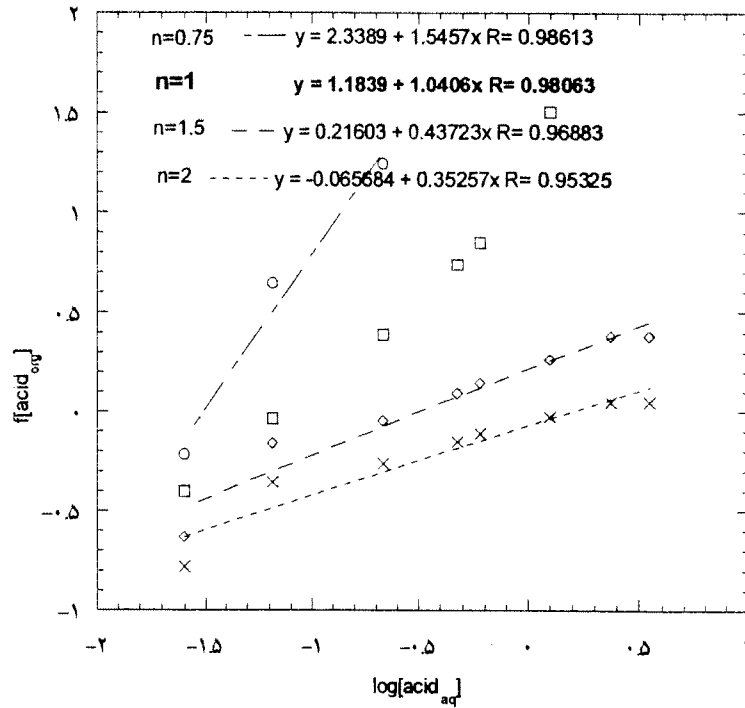
(معادله ۱۶)

K_{app} ثابت تعادل ظاهری است که برابر است با $\frac{K}{Q}$ در

$$D_{app} = \frac{[H_2SO_4]_{org}}{[H_2SO_4]_{aq}}$$

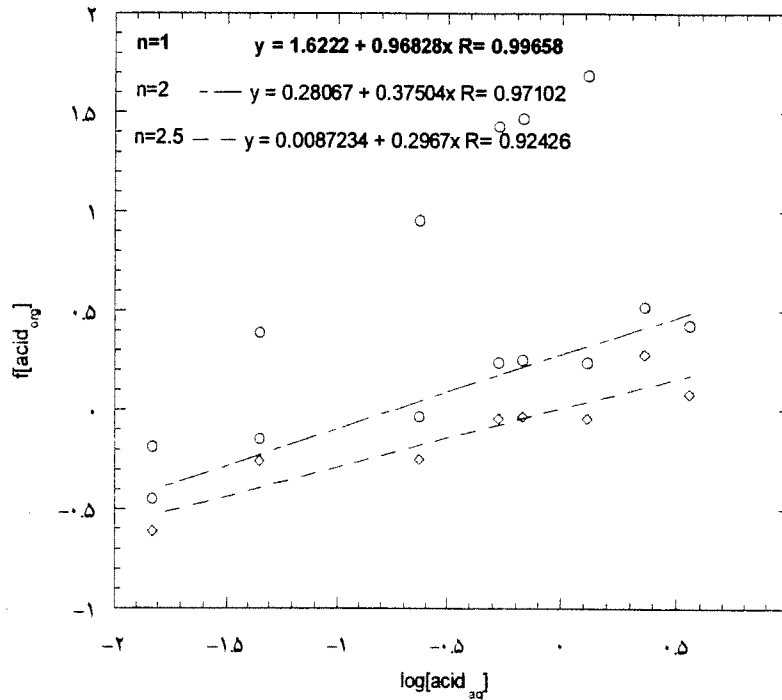
رابطه (۸) و با توجه به تعریف ضریب توزیع و ترکیب روابط

(۱۴) و (۱۵) معادله زیر نتیجه می شود:



شکل ۶. محاسبه ضریب استوکیومتریکی استخراج اسید

(تری اکتیل آمین = ۰/۴۵ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۲۷ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلوین)



شکل ۷. محاسبه ضریب استوکیومتریکی استخراج اسید

(تری اکتیل آمین = ۰/۴۵ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۹ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه کلوین)

(معادله ۱۷)

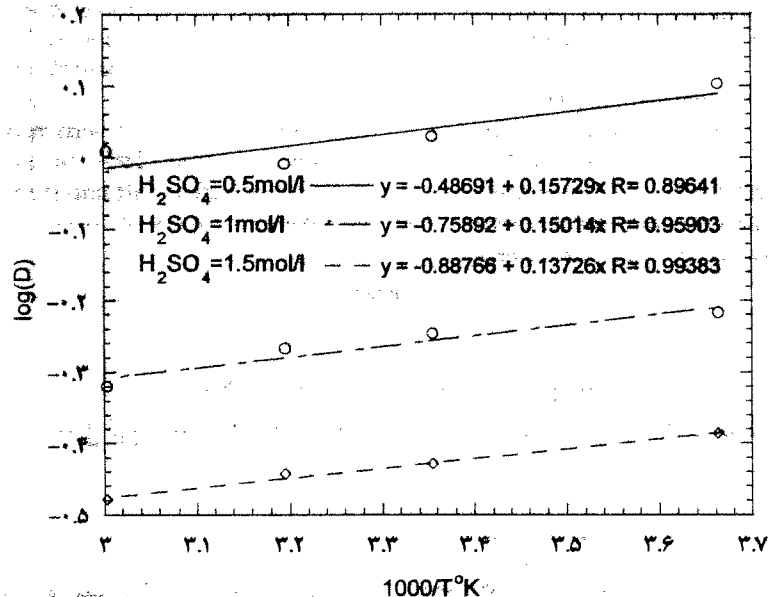
با رسم معادله $\log D_{app}$ بر حسب $\frac{1}{T}$ مقدار شیب برابر

313 ، 273 ، 298 در دماهای حاصل در $\frac{-\Delta H}{2.3R}$ خواهد بود. منحنی حاصل در دماهای 313 ، 273 ، 298 در دماهای حاصل در $\frac{-\Delta H}{2.3R}$

و 333 درجه کلرین برای سه غلظت مختلف اسید در شکل (۸)

نشان داده شده است.

$$\log D_{app} = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + \frac{\Delta S}{2.3R} + \log n + \log[TOA] + \log[H_2SO_4]$$



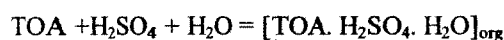
شکل ۸ منحنی ΔH واکنش استخراج

(تری اکتیل آمین: 0.25 مول بر لیتر، اکتانول: $1/4$ مول بر لیتر، دما: 298 درجه سانتی گراد)

زیر که آب موجود در نمونه‌هایی با غلظت اسیدی 0.5 و $1/5$ مول بر لیتر اندازه‌گیری شده است، شیب یک به دست آمده است یعنی به ازای هر یک مول از استخراج کننده ای که در واکنش استخراج شرکت می‌کند، یک مول آب هم استخراج می‌شود از طرفی هر یک مول حلال آلی قادر به استخراج یک مول اسید می‌باشد بنابراین در ازای مصرف یک مول استخراج کننده، یک مول اسید و یک مول آب استخراج می‌شود.

در نهایت واکنش نهایی استخراج اسید سولفوریک توسط حلال آلی TOA به صورت رابطه (۱۷) نوشته می‌شود:

(معادله ۱۸)

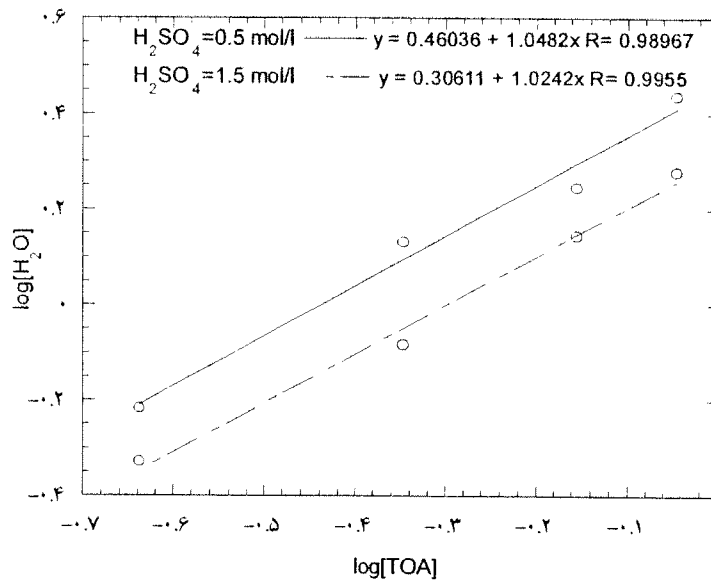


با توجه به مثبت بودن شیب منحنی در شکل فوق، مقدار ΔH برابر $-2/86$ کیلو ژول بر مول می‌باشد لذا با توجه به منفی بودن آنتالپی واکنش استخراج اسید گرم‌ماز است.

۴- تعیین تعداد مول آب استخراج شده

همزمان با استخراج اسید، مقداری آب هم وارد فاز آلی می‌شود و بر تعادل جرم بین دو فاز و شکل کمپلکس‌های آلی اثر می‌گذارد بنابراین محاسبه تعداد مول‌های آبی که وارد فاز آلی شده است مهم می‌باشد. مقدار آب جذب شده توسط محلول آلی TOA در محلول‌های آلی پس از استخراج توسط دستگاه کارل فیشر اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل (۹) آمده است [۱۳].

شیب نمودار $\log[H_2O] - \log[TOA]$ تعداد مول‌های آب استخراج شده توسط فاز آلی را نشان می‌دهد که در نمودارهای



شکل ۹. تاثیر غلظت استخراج کننده بر استخراج آب

(تری اکتیل آمین : ۰/۹/۰/۲۳/۰/۲۵/۷/۰/۹ مول بر لیتر، اکتانول: ۱/۲ مول بر لیتر، دما: ۲۹۸ درجه سانتی گراد)

۵- نتیجه گیری

بر اساس آنچه توضیح داده شد، می توان نتیجه گرفت:

۱- واکنش در دقایق اول به سرعت انجام می گیرد، اما برای اطمینان از حصول تعادل باید نمونه ها مدت زمان بیشتری تحت فرایند استخراج قرار گیرند.

۲- غلظت استخراج کننده تاثیر مستقیم بر استخراج دارد و با افزایش غلظت آن، درصد استخراج افزایش می یابد. اما همواره نمی توان درصد استخراج کننده را افزایش داد زیرا افزایش غلظت استخراج کننده باعث افزایش ویسکوزیته و چگالی فاز آلی شده چگالی دو فاز آبی و آلی به یکدیگر نزدیک شده و جدایش آنها و مشکل می شود.

۳- غلظت اصلاح کننده اکتانول بر درصد استخراج بی اثر است و صرفاً سبب عدم تشکیل فاز سوم در محلول می شود و جدایش دو فاز را آسان می کند به طوری که بدون حضور اصلاح کننده، انجام عمل استخراج غیرممکن است.

۴- به ازای هر مول استخراج کننده TOA مصرفی، یک مول آب همراه یک مول اسید، وارد فاز آلی می شود.

۵- واکنش استخراج اسید گرمازا بوده و آنتالپی واکنش kJ/mol

۲/۸۶- می باشد.

۶- با توجه به نتایج ارائه شده اسید با غلظت $1/5 \text{ mol/l}$ برای انجام فرایند جذب پروتون در استخراج آنیون های فلزات از جمله وانادیوم مناسب می باشد.

تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم است از همکاری سرکار خانم مهندس آخشیج، مسئول محترم آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشکده معدن، متالورژی و نفت دانشگاه امیرکبیر قدردانی شود.

مراجع

1. pingwei zhang- Extraction and Selective Stripping of molybdenum(VI) and vanadium (IV) from Sulfuric acid Solution Containing aluminum(III), cobalt(II), nikel(II)and iron(III) by Lix63 in EXXSOLD80- Hydrometallurgy. 41,1996, 45-53.
2. Ullman's Encyclopaedia Of Industrial Chemistry- 2001- Vanadium and Vanadium Compounds. 19.
3. M. Rakib, G Durand- Study Of Complex Formation Of Vanadium (V) With Sulphate Ions Using a Solvent Extraction Method, Hydrometallurgy. 43. 1996, 355- 366.
4. Y.A. El-Nadi, N.S. Awwad, A.A. Nayl -A comparative study of vanadium extraction by Aliquat-336 from acidic and alkaline media with application to spent catalyst- Int. J. Miner. Proces. 2009.
5. Li Zeng,Chu Yong Cheng- A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part II: Separation and purification, Hydrometallurgy. 2009.

- octylamine(TOA)- ammonium carbonate system- Desalination. 167, 2004, 159-163.
11. D.Fatmehsari Haghshenas, D. Darvishi, H. Rafieipou, E. Keshavarz Alamdari and A.A. Salardini- A comparison between TEHA and Cyanex 923 on the separation and the recovery of sulfuric acid from aqueous solutions-2009.
 12. D. Darvishi, D.F. Haghshenas, S. Etemadi, E. Keshavarz Alamdari, S.K. Sadmezhaad- Water adsorption in the organic phase for the D2EHPA-kerosene/water and aqueous Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sulphate systems- Hydrometallurgy. 88 (1-4), August 2007, 92-97.
 13. Th. Cachet, J. Hoogmartens- The determination of water in erythromycin by Karl Fischer titration. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 6(5), 1988, 461-472.
 6. R.Navarro, J.Guzman- Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes- Waste Management 27 (2007) 425- 438
 7. K.Gottlieb, B.Grinbaum, W.Stevens- Recovery of Sulfuric acid from Copper tank house electrolyte bleeds- Hydrometallurgy. 56, 2000, 293- 307.
 8. L.J. Lozano, C. Godinez- Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336- Minerals Engineering 16, 2003, 291- 294.
 9. O.A. Desouky, A.M. Daher- Liquid-liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions - Hydrometallurgy. 96, 2009, 313-317.
 10. L.Sadoun, F. Hassaine, Sadi- Purification-concentration process. Studies on the transport mechanism of a chromium(VI)- sulfuric acid-tri-n-