

# مطالعه و بررسی مؤلفه‌های فرایند استخراج حلالی کبالت از محلول کلریدی با استفاده از مخلوط عامل‌های کمپلکس ساز TOPO و TBP، Cyanex272

رضوان ترکمان، مهدی اسداله‌زاده\*

استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پیام نگار: mehdiasadollahzadeh@iust.ac.ir

masadollahzadeh@aeoi.org.ir

## چکیده

در این تحقیق، فرایند استخراج کبالت از محلول کلریدی با استفاده از مخلوط استخراج‌کننده‌های TOPO، TBP و Cyanex272 بررسی شد. مؤلفه‌های فرایندی مانند اثر pH محلول آبی، غلظت استخراج‌کننده‌ها، نسبت فاز آبی به آلی و بازیابی با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک در استخراج کبالت بررسی شدند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که مخلوط حاصل از استخراج‌کننده‌های TOPO، TBP و Cyanex272 با غلظت به ترتیب برابر با ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۳ مول بر لیتر برای استخراج بهینه کبالت با درصد استخراج بالای ۹۱/۳۹٪ مناسب است. اسید سولفوریک با غلظت یک مول بر لیتر به عنوان یک واکنشگر مناسب در بازیابی محلول به کار گرفته شد که درصد بازیابی آن بالای ۹۹/۲٪ به دست آمد. در این مطالعه، یک سامانه هم‌افزایی مخلوط گزارش شد که در جداسازی یون‌های فلزی بسیار مؤثر است و می‌تواند در بازیابی باتری‌های لیتیومی با روش هیدرومتالورژی به کار گرفته شود.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۵/۰۳

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۳۱

شماره صفحات: ۳۰ تا ۴۲

**کلیدواژه‌ها:** کبالت، استخراج

حلالی، هم‌افزایی، مؤلفه‌های

فرایندی، مخلوط استخراج‌کننده‌ها

## ۱. مقدمه

مختلف و خواص مربوط به آن، آلیاژهای کاربردی مختلفی به دست آمد که نیاز انسان را روز به روز برآورده می‌کرد [۱]. یکی از آلیاژهای کاربردی در دنیای پیشرفته امروزی، کبالت است که فلزی سخت و به رنگ سفید-نقره‌ای است. خواص فیزیکی آن مشابه نیکل و آهن است و با ترکیبات مختلفی در طبیعت یافت می‌شود. کبالت در معادن همراه نیکل و مس یافت و به عنوان محصول جانبی این فلزات تولید می‌شود. گاهی نیز به صورت محصول جانبی از رسوب‌ها و باطله‌های صنعتی سایر فرآیندها بازیابی می‌شود [۲].

در گذشته که بشر فلزات را استخراج می‌کرد، با معادن گسترده‌ای از فلزات با عبارهای بالا سر و کار داشت، که در این میان با استفاده از فرایند پیرومتالورژی به فلزات دسترس پیدا می‌کرد. در آن زمان، با توجه به اینکه نیازهای بشر به صورت امروز گسترده نبود، نیازهای آن‌ها محدود به فلزات کاربردی همچون آهن، مس، روی و برخی از آلیاژهای آن می‌شد. با گسترش علم و فناوری و با شناسایی عناصر

\* تهران، سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای

فلز کبالت بسیار سخت است و قابلیت سیقل و جلا دادن بالایی دارد؛ در دماهای بالا استحکام خود را حفظ می‌کند و دارای قابلیت رسانایی گرمایی و الکتریکی پایینی است. همچنین کبالت یک فلز فرومغناطیس است و بنابراین دارای قابلیت مغناطیسی شدن است. کبالت خالص، کاربردهای کمی دارد، اما چون یک عنصر آلیاژی و یک منبع شیمیایی است به‌عنوان یک فلز راهبردی و مهم به شمار می‌رود. استفاده‌های مهم عنصر کبالت به‌عنوان یک عنصر آلیاژی، در سوپرآلیاژها است؛ ترکیبات شیمیایی کبالت نیز به‌عنوان رنگ‌دانه‌ها استفاده زیادی دارند. از دیگر استفاده‌های کبالت به‌عنوان کاتالیست در صنایع نفتی و به‌عنوان فلز نشانه، در صنایع کشاورزی و پزشکی می‌توان نام برد [۳].

روش‌های گوناگونی در امر استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت از محلول حاصل از فروشویی مانند رسوب‌دهی، استخراج حلالی، روش‌های استخراج به کمک غشا، مانند غشای مایع-مایع از جمله غشاهای تثبیت شده بر روی پایه، غشاهای بسیاری، جاذب‌ها و جلبک‌های طبیعی به کار گرفته شده‌است؛ که استفاده از روش‌های ذکر شده به نوع کانی، نوع محلول اسیدی و ناخالصی‌های موجود در آن وابسته است [۴ و ۵]. از میان روش‌های ذکر شده، روش رسوب‌دهی با وجود کاربرد در موارد صنعتی برای استخراج کبالت، چندان مناسب نیست، به این دلیل که در صورت حضور آلومینیوم و یا فلزات مشابه در محلول، رسوب‌دهی هم‌زمان فلزات به‌همراه کبالت اتفاق می‌افتد. استخراج حلالی، روشی مؤثر و کارآمد است که هم‌اکنون به‌طور گسترده‌ای برای استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت استفاده می‌شود. اما مهمترین مسأله پیش‌رو، فاضلاب‌های رقیق صنعتی تولید شده است که امکان بازیابی فلز از آن‌ها با هزینه‌های زیادی همراه است. از دیگر کاستی‌های روش استخراج حلالی می‌توان به مسأله جداسازی فازها، اتلاف حلال، تشکیل امولسیون و ایجاد طغیان اشاره کرد [۴].

روش‌های گوناگونی در امر استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت از محلول حاصل از فروشویی مانند رسوب‌دهی، استخراج حلالی، روش‌های استخراج به کمک غشا، مانند غشای مایع-مایع از جمله غشاهای تثبیت شده بر روی پایه، غشاهای بسیاری، جاذب‌ها و جلبک‌های طبیعی به کار گرفته شده‌است؛ که استفاده از روش‌های ذکر شده به نوع کانی، نوع محلول اسیدی و ناخالصی‌های موجود در آن وابسته است [۴ و ۵]. از میان روش‌های ذکر شده، روش رسوب‌دهی با وجود کاربرد در موارد صنعتی برای استخراج کبالت، چندان مناسب نیست، به این دلیل که در صورت حضور آلومینیوم و یا فلزات مشابه در محلول، رسوب‌دهی هم‌زمان فلزات به‌همراه کبالت اتفاق می‌افتد. استخراج حلالی، روشی مؤثر و کارآمد است که هم‌اکنون به‌طور گسترده‌ای برای استخراج و خالص‌سازی فلز کبالت استفاده می‌شود. اما مهمترین مسأله پیش‌رو، فاضلاب‌های رقیق صنعتی تولید شده است که امکان بازیابی فلز از آن‌ها با هزینه‌های زیادی همراه است. از دیگر کاستی‌های روش استخراج حلالی می‌توان به مسأله جداسازی فازها، اتلاف حلال، تشکیل امولسیون و ایجاد طغیان اشاره کرد [۴].

3. Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid  
4. Trioctylamine  
5. Suzuki et al.  
6. Coll et al.  
7. Mixer-Settlers

در زمینه بازیابی کبالت از محلول‌های کلریدی با استفاده از واکنشگرهای بازی مانند آمین‌ها یا ترکیبات چهارتایی آمونیوم انجام شده است و استفاده از آمین‌ها به‌عنوان استخراج‌کننده برای استخراج کبالت بدون تغییر دادن اسیدیت یا pH محلول خوراک امکان‌پذیر است. استخراج‌کننده‌های فسفوری مانند PC88A، Cyanex272،

در فرایند استخراج کبالت از محلولی حاوی فلزات لیتیم، آلومینیوم، مس و کبالت با استخراج‌کننده PC88A و TOA<sup>۳</sup> با درصد استخراج ۹۸/۹٪ به‌وسیله سوزوکی و همکارانش<sup>۵</sup> گزارش شده است [۹]. حلال‌های آلی در فرایند استخراج مایع-مایع در صنعت استفاده می‌شوند که ترکیبات آن‌ها، سمی و آلاینده محیط‌زیست است. مایعات یونی با فراریت کم، قابلیت اشتعال پایین، پایداری گرمایی و هدایت بالا از بازدهی بالایی در استخراج مایع-مایع با حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی برخوردار هستند [۲۵]. به‌تازگی این ترکیبات در استخراج فلزات به‌عنوان حلال و رقیق‌کننده مطرح شده‌اند، کول<sup>۶</sup> و همکارانش از مایع یونی Primene®JMT (JMT) به‌همراه استخراج‌کننده Cyanex272 برای استخراج و جداسازی کبالت از نیکل استفاده و استخراج ۹۹٪ کبالت را گزارش کردند [۲۶ و ۲۷].

در استخراج یون‌های فلزی، به‌ویژه در مقیاس آزمایشگاهی، مؤلفه‌های مهمی همچون انتخاب نوع رقیق‌کننده، انتخاب نوع استخراج‌کننده، زمان تماس، pH محلول، غلظت استخراج‌کننده، ظرفیت بارگذاری فلز، دمای واکنش، نسبت حجم فاز آبی به آلی، نسبت هم‌افزایی، عوامل هم‌تافت‌دهنده و شرایط بازیابی فلز از فاز آلی ارزیابی می‌شوند [۲۸ و ۲۹]. پیش‌نیازهای استخراج مانند میکسر-ستلرها<sup>۷</sup> و ستون‌های استخراج نیز در مقدار بازده و فرایند جداسازی مطلوب، اثرگذار هستند [۳۰-۳۶]. استخراج‌کننده، یکی از مهمترین اجزای اصلی در فرایند استخراج حلالی است که مطالعات در زمینه توسعه استخراج‌کننده‌های مناسب با هدف افزایش انتخاب‌پذیری در جداسازی فلز مورد نظر و کاهش تعداد مراحل و هزینه‌های لازم، همچنان ادامه دارد [۳۷]. شاخص‌های بسیاری مانند

1. Bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid  
2. 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid-Mono-2-Ethylhexyl Ester

جدول ۱. استخراج کبالت با انواع متفاوت استخراج کننده‌ها در فرایند استخراج حلالی.

نویسندگان و مراجع	درصد استخراج	غلظت استخراج کننده	استخراج کننده	محیط محلول آبی
سوزوکی و همکارانش [۹]	٪۹۸٫۹	٪۱۰ حجمی	PC88A and TOA	سولفوریک اسید
گریگوریوا و همکارانش [۱۰]	٪۹۵	۰٫۴ مولار	Cyanex301	سولفوریک اسید
ندیمی و همکارانش [۱۱]	٪۹۶	۰٫۵ مولار	D2EHPA	سولفوریک اسید
ویشسایسکا <sup>۱</sup> و همکارانش [۱۲]	٪۹۸	۰٫۱ مولار	۲- پیریدیل (تری دکان-۱- وان اکسیم) <sup>۱</sup>	کلریدریک اسید
مونداو و همکارانش [۱۳]	٪۹۵	۱ مولار	n-اکتیل (فنیل) فسفینک اسید (OPPA) <sup>۳</sup>	سولفوریک اسید
زانگ و همکارانش [۱۴]	٪۹۰	۰٫۲۵ مولار	LIX®1104	سولفوریک اسید
سایار و همکارانش [۱۵]	٪۹۲	۷٫۶۵ درصد حجمی	Alamine336	کلریدریک اسید
لین و همکارانش [۱۶]	٪۹۹٫۷	٪۲۰ درصد حجمی	PC88A	کلریدریک اسید
زو <sup>۴</sup> و همکارانش [۱۷]	٪۸۷	٪۲۰ درصد حجمی از هر کدام	Alamine336 TBP	کلریدریک اسید
لیو و همکارانش [۱۸]	٪۹۶	۰٫۶ مولار ۱٫۴ مولار	D2EHPA LIX63	کلریدریک اسید
پادهان و همکارانش [۱۹]	٪۹۵	۰٫۲ مولار	Cyanex301	کلریدریک اسید
چانگ و همکارانش [۲۰]	٪۹۹	۰٫۵ مولار ۰٫۳۵ مولار ۰٫۵ مولار	Versatic 10 acid LIX® 63 TBP	سولفوریک اسید
چانگ و همکارانش [۲۱]	٪۹۹	٪۱۰ درصد حجمی ٪۲۰ درصد حجمی	Versatic 10 Acorga CIX 50	سولفوریک اسید
شان و همکارانش [۲۲]	-	۰٫۰۵ مولار ۰٫۰۵ مولار	Versatic 10 LIX63	سولفوریک اسید
تاکاهاشی و همکارانش [۲۳]	٪۹۱	۱ مولار	Cyanex272	سولفوریک اسید
وانگ و همکارانش [۲۴]	٪۹۹	۰٫۵ مولار ۰٫۸ مولار	Cyanex301 LIX63	کلریدریک اسید

1. (2-Pyridyl)Tridecan-1-One Oxime
2. Wieszczycka
3. N-Octyl(Phenyl) Phosphinic Acid (OPPA)
4. Zhu

## ۲. بخش تجربی

### ۲-۱ مواد شیمیایی

مواد مورد نیاز در این تحقیق شامل سیانکس ۲۷۲ (Cyanex272) با خلوص بالای ۸۵ درصد وزنی از شرکت آلدریج، تری بوتیل فسفات (TBP) با خلوص بالای ۹۹ درصد وزنی از شرکت مرک و تری‌اکتیل فسفین اکساید (TOPO) با خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت آلدریج تهیه شد. از رقیق‌کننده کروزن برای انحلال استخراج‌کننده‌ها از نوع صنعتی و تهیه‌شده از پالایشگاه تهران استفاده شد. برای تهیه کلیه محلول‌های آبی از آب دی‌یونیزه‌شده با انحلال نمک‌های کلرید کبالت (خریداری شده از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹٪) و در غلظت مشخص استفاده شد. همچنین، از کلریدریک اسید و آمونیاک برای تنظیم pH محلول استفاده شد.

### ۲-۲ روش انجام آزمایش‌ها

برای انجام آزمایش‌ها به صورت بیج<sup>۳</sup> در مقیاس آزمایشگاهی، محلولی آبی حاوی یون‌های کبالت و محلولی آلی حاوی استخراج‌کننده‌های Cyanex272، TBP و TOPO رقیق شده در کروزن بر اساس تغییر هر یک از مؤلفه‌های مورد نظر در مقدار مشخص و با فرض ثابت گرفتن سایر مؤلفه‌های استخراج، تهیه شد. این دو محلول آبی و آلی با نسبت فازی مشخص (در بیشتر آزمایش‌ها نسبت یک به یک) به یک ارلن شیشه‌ای در بسته منتقل شدند و برای مدت زمانی مشخص در درون شیکر با دور مشخص ۲۰۰ rpm و در دمای محیط قرار داده شدند تا به طور کامل با یکدیگر مخلوط و استخراج کامل از یک فاز به فاز دیگر فراهم شود. پس از اختلاط دو فاز در مدت زمان معین در درون شیکر<sup>۴</sup>، به وسیله قیف جداکننده، دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شدند و غلظت فلز در فاز آبی با استفاده از روش تجزیه طیف‌نورسنجی مشخص شد. آزمایش‌ها سه بار تکرار و متوسط نتایج به عنوان نتایج نهایی در مطالعه هر مؤلفه در نظر گرفته شدند. ضریب توزیع<sup>۵</sup> (D)، بازده استخراج<sup>۶</sup> (E٪)، درصد بازیابی فلز از فاز آبی به آلی<sup>۷</sup> (S٪) به وسیله معادلات زیر حساب شدند.

طبیعت فلز و برهمکنش آن با اتم‌های استخراج‌کننده، اندازه یون فلزی، عدد کوئوردیناسیون، نوع اتم‌های فعال در مولکول استخراج‌کننده، خواص مولکول‌ها و پیوندهای آن، قدرت پیوند بین فلز و استخراج‌کننده در تعیین نوع استخراج‌کننده مناسب، به منظور جداسازی فلز مورد نظر مؤثر هستند [۳۸]. اثر هم افزایی به صورت قدرت توانایی مخلوط دو استخراج‌کننده توصیف می‌شود که از جمع قدرت استخراج هر یک از آن‌ها در جداسازی یون فلزی به تنهایی بزرگتر است. تلاش‌های زیادی در ارتباط با مطالعه این اثر در جداسازی یون‌های کبالت انجام شده است. تنوع استخراج‌کننده‌ها، شرایط محیطی و نحوه آمیختگی آن‌ها منجر به ایجاد تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه می‌شود [۳۸]. نتایج تحقیقات در بررسی مخلوط استخراج‌کننده Cyanex302 با Cyphos IL 101 نشان داد که برهمکنش‌های بین مولکولی این دو حلال در استخراج یون کبالت بسیار اثرگذار است [۳۹]. نتایج سرعت فاز جداسازی در سامانه هم‌افزایی دی‌نونیل نفتالن سولفونیک اسید و ۲-اتیل هگزیل ۴-پیریدین کربوکسیلات استر نشان داده است که خواص فیزیکی شیمیایی و ریخت‌شناسی مایسل‌های برگشتی در میزان استخراج بسیار مهم است [۴۰]. نتایج حاصل از هم‌افزایی ۲-هیدروکسی-۱-نفتالیدوکسیم با استخراج‌کننده‌های خنثی مانند TOPO، TBP، T2EHP و استخراج‌کننده‌های بازی مانند TOA و TBA نشان داد که درصد استخراج در بازه‌های pH پایین‌تر فراهم می‌شود و استخراج‌کننده‌های آمینی از شاخص هم‌افزایی بالاتری در ترکیب با استخراج‌کننده‌های اکسیم برخوردار هستند [۴۱]. نتایج هم‌افزایی حلال‌های Cyanex272 و PC-88A در استخراج کبالت، منگنز و لیتیم از باتری‌های لیتیومی نشان داد که درصد استخراج منگنز و کبالت بالاتر از لیتیم است و شاخص هم‌افزایی برابر با ۳/۴۸ برای کبالت و ۴/۱۲ برای لیتیم به دست آمد [۴۲].

بر اساس تحقیقات و مطالعات، تاکنون به روش ترکیبی استفاده از مخلوط سه استخراج‌کننده در استخراج کبالت اشاره نشده است. از همین رو در این مطالعه، برای اولین بار فرایند استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول کلریدی با استفاده از مخلوط عامل‌های کمپلکس‌ساز Cyanex272، TBP و TOPO بررسی شد تا یک فرایند جدید برای بازیابی یون‌های کبالت و جداسازی آن‌ها فراهم شود.

3. Batch  
4. Shaker  
5. Distribution Ratio  
6. Extraction Efficiency  
7. Stripping Percent

1. Trioctylphosphine Oxide  
2. Tributyl Phosphate

می‌شود و استخراج‌کننده Cyanex272 با شرایط نرمال، برای استخراج مطلوب‌تر است. نتایج تغییرات درصد استخراج نشان می‌دهد که سامانه استخراج به‌تنهایی با Cyanex272 برای رسیدن به حد مطلوبیت بالای ۹۰٪ مناسب نیست و لازم است که شرایط به نحوی تغییر یابد تا بیشینه بازدهی فراهم شود. با هدف بالا بردن درصد استخراج، فرایند هم‌افزایی Cyanex272 با استخراج‌کننده‌های TBP و TOPO بررسی شد تا شرایط اثر مخلوط واکنشگرها در استخراج مشخص شود. در فرایند مخلوط استخراج‌کننده‌ها، مؤلفه هم‌افزایی نقش به‌سزایی ایفا می‌کند که مطابق با معادله زیر تعریف می‌شود.

$$D = \frac{[M]_t - [M]_a}{[M]_a} \quad (1)$$

$$\% E = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (2)$$

$$\% S = \frac{[M]_{aq,a}}{[M]_{org,a}} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله  $[M]_t$  و  $[M]_a$  غلظت اولیه و نهایی فلز کبالت در فاز آبی،  $V_o$  و  $V_a$  حجم‌های فازهای آبی و آلی هستند.  $[M]_{aq,a}$  غلظت تعادلی فلز کبالت در محلول اسیدی و  $[M]_{org,t}$  غلظت کل فلز انتقال یافته به فاز آلی است.

### ۳. نتایج و بحث

در این مطالعه، فرایند استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی با استفاده از مخلوط استخراج‌کننده‌ها بررسی شد که مؤلفه‌های مهم در هر فرایند به‌ترتیب با بررسی یک مؤلفه و ثابت‌گرفتن سایر مؤلفه‌ها به‌طور همزمان بررسی شد که در ادامه به شرح آن‌ها پرداخته شده است.

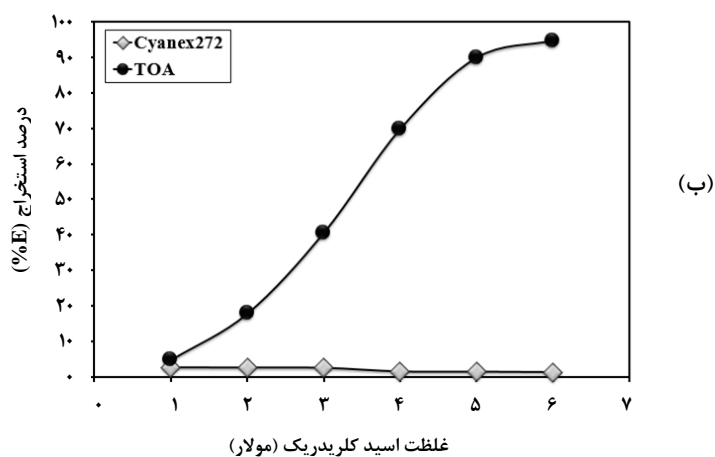
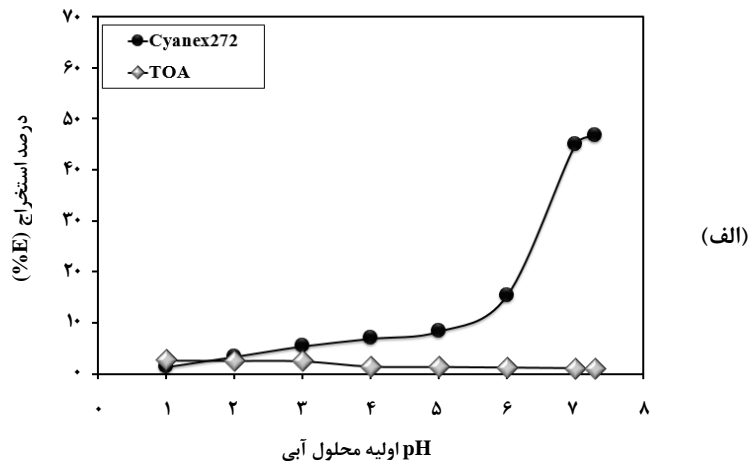
#### ۳-۱- غلظت استخراج‌کننده‌ها

فرایند استخراج حلالی کبالت به نوع استخراج‌کننده بسیار وابسته است و شرایط سامانه براساس نوع استخراج‌کننده اسیدی و یا بازی بسیار متفاوت می‌شود. نتایج حاصل از بررسی استفاده از استخراج‌کننده اسیدی Cyanex272 در مقایسه با استخراج‌کننده بازی TOA در شکل (۱)، نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که فرایند استخراج کبالت در محیطی با اسیدیته کم از راه استخراج‌کننده TOA فراهم نمی‌شود و برای اینکه استخراج مطلوب بالای ۹۰٪ فراهم شود، لازم است که فرایند در یک محیط اسیدی با غلظت هیدروکلریک اسید برابر با ۶ مولار انجام گیرد، بنا بر این شرایط فرایندی سختی با به‌کاربردن یک استخراج‌کننده بازی فراهم

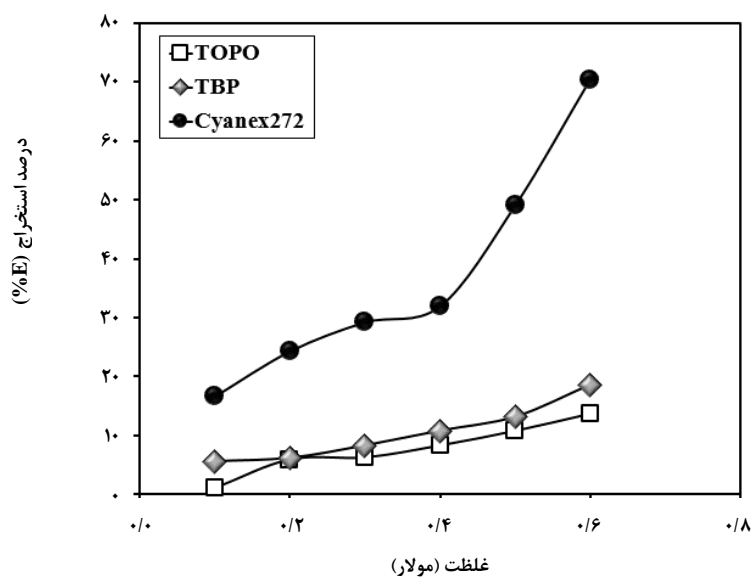
$$R_{for\ two\ components} = \frac{D_{mix\_CYA\_TOPO\ or\ TBP}}{D_{CYA} + D_{TOPO}\ or\ D_{TBP}}$$

$$R_{for\ three\ components} = \frac{D_{mix\_CYA\_TOPO\_TBP}}{D_{CYA} + D_{TOPO} + D_{TBP}} \quad (4)$$

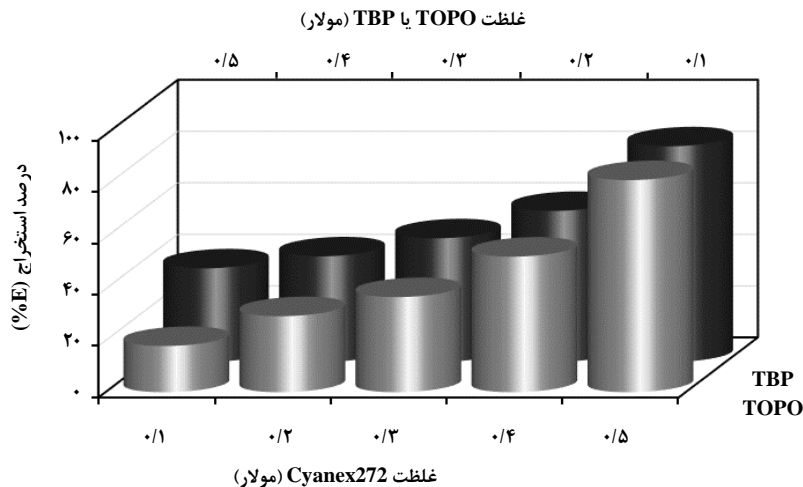
نتایج حاصل از درصد استخراج کبالت با هر یک از استخراج‌کننده‌های TBP، TOPO و Cyanex272 و مخلوط دوتایی آن‌ها در شکل‌های (۲) و (۳) آورده شده است. نتایج در شکل (۲)، نشان می‌دهد که استخراج‌کننده‌های TOPO و TBP به‌تنهایی برای استخراج کبالت مناسب نیستند؛ در نتیجه درصد استخراج آن‌ها پایین خواهد بود. سیانکس ۲۷۲ نسبت به این دو استخراج‌کننده برای استخراج کبالت مطلوب‌تر است، اما بیشینه درصد استخراج با افزایش غلظت آن در فاز آلی حاصل نشد؛ اما نتایج در شکل (۳)، نشان می‌دهد که مخلوط دوتایی دو حلال آلی اثر هم‌افزایی دارند و حضور مقدار کمی از استخراج‌کننده TBP و یا TOPO کمک می‌کند که درصد استخراج کبالت به ۸۰٪ افزایش یابد. مؤلفه هم‌افزایی مخلوط دوتایی استخراج‌کننده‌ها در شکل (۴)، نشان داده شده است، نتایج نشان می‌دهد که سامانه‌های دوتایی حاصل از TOPO و Cyanex272 و یا TBP و Cyanex272 از شاخص هم‌افزایی بالاتر از یک برخوردار هستند، بهترین شرایط استخراج با حضور ۰٫۱ M از استخراج‌کننده TBP و یا TOPO با حلال Cyanex272 با غلظت ۰٫۵ M به دست آمد.



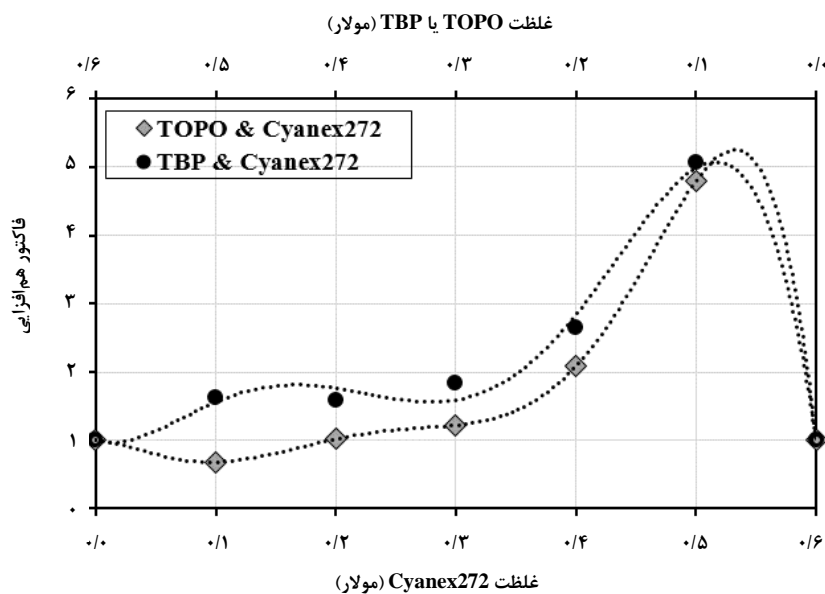
شکل ۱. درصد استخراج کبالت با استخراج‌کننده (الف) TOA و (ب) Cyanex272 در شرایط اسیدی متفاوت (غلظت کبالت: یک گرم بر لیتر، دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، غلظت استخراج‌کننده  $0.5\text{ M}$  مولار برای Cyanex272 و  $0.2\text{ M}$  مولار برای TOA).



شکل ۲. درصد استخراج کبالت با غلظت‌های متفاوتی از استخراج‌کننده‌های اسیدی در سامانه منفرد از حلال‌ها.



شکل ۳. درصد استخراج کبالت با غلظت‌های متفاوتی از استخراج‌کننده‌های اسیدی در سامانه مخلوط دوتایی Cyanex272 با حلال TOPO یا TBP.



شکل ۴. تغییرات مؤلفه هم‌افزایی با مخلوط دو استخراج‌کننده.

کبالت ظاهر می‌شود. این نشان می‌دهد که غلظت‌های بالای حلال اثر غیرهم‌افزایی را آشکار می‌کند که مانع استخراج مطلوب می‌شود. با توجه به جدول (۲)، مشاهده شد که سامانه مخلوط سه‌تایی حاوی ۰/۳ مولار از سیانکس ۲۷۲، ۰/۱ مولار از تری‌اکتیل فسفین اکساید و ۰/۲ مولار از تری‌بوتیل فسفات با شاخص هم‌افزایی ۲۱/۶۸ و درصد استخراج برابر با ۹۱/۳۹٪ برای استخراج کبالت از محلول آبی مناسب‌تر است.

ترکیب مخلوط سه استخراج‌کننده نیز بررسی شد که نتایج درصد‌های استخراج و مؤلفه هم‌افزایی در جدول (۲)، نشان داده شده است. نتایج در این شکل نشان می‌دهد که شاخص هم‌افزایی بالا با حضور سه استخراج‌کننده ظاهر می‌شود و گویای آن است که یک سامانه سه‌تایی برای رسیدن به بیشینه استخراج کبالت مطلوب‌تر است. البته ضریب‌های هم‌افزایی کمتر از یک با حضور مقادیر بالاتر از ۰/۳ M از TOPO در استخراج یون‌های

جدول ۲. نتایج درصد استخراج و شاخص هم‌افزایی مخلوط استخراج‌کننده‌ها.

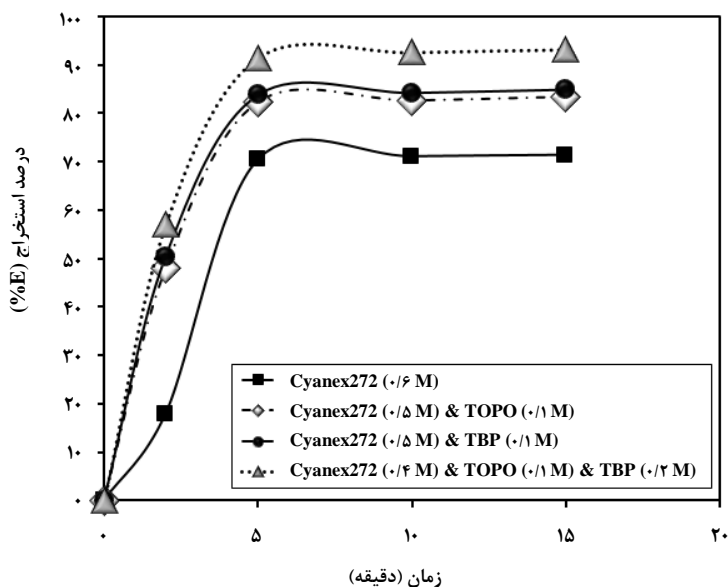
شاخص هم‌افزایی	درصد استخراج کبالت (%)	غلظت استخراج‌کننده		
		TBP (M)	TOPO (M)	Cyanex272 (M)
۱,۶۳	۳۶,۳۹	۰,۵	۰	۰,۱
۱,۷۹	۳۷,۳۱	۰,۴	۰,۱	۰,۱
۱,۳۲	۳۱,۷۸	۰,۳	۰,۲	۰,۱
۰,۹۷	۲۴,۳۸	۰,۲	۰,۳	۰,۱
۰,۶۱	۱۷,۴۵	۰,۱	۰,۴	۰,۱
۰,۶۸	۱۷,۹۳	۰	۰,۵	۰,۱
۱,۵۸	۴۱,۰۶	۰,۴	۰	۰,۲
۳,۹۷	۶۲,۶۹	۰,۳	۰,۱	۰,۲
۳,۱۲	۵۸,۴۱	۰,۲	۰,۲	۰,۲
۲,۵۸	۵۳,۶۱	۰,۱	۰,۳	۰,۲
۱,۰۲	۲۹,۵۲	۰	۰,۴	۰,۲
۱,۸۴	۴۸,۰۸	۰,۳	۰	۰,۳
۲۱,۶۸	۹۱,۳۹	۰,۲	۰,۱	۰,۳
۱۰,۹۲	۸۵,۳۸	۰,۱	۰,۲	۰,۳
۱,۲۲	۳۶,۹۲	۰	۰,۳	۰,۳
۲,۶۵	۵۸,۷۰	۰,۲	۰	۰,۴
۹,۹۶	۸۴,۳۳	۰,۱	۰,۱	۰,۴
۲,۰۹	۵۲,۶۴	۰	۰,۲	۰,۴
۵,۰۶	۸۳,۸۰	۰,۱	۰	۰,۵
۴,۷۹	۸۲,۳۶	۰	۰,۱	۰,۵

## ۳-۲ زمان تعادلی

زمان استخراج از شاخص‌های مهم در بحث استخراج فلزات است که برای یون‌های کبالت دوظرفیتی در بازه‌های زمانی مختلف بررسی شد که نتایج در شکل (۵)، نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که در تمامی سامانه‌ها استخراج در مدت‌زمانی کوتاه

برابر با ۵ دقیقه تکمیل می‌شود و رنگ محلول صورتی به رنگ بی‌رنگ- به دلیل انتقال فلزات به فاز آلی- تغییر می‌یابد. استخراج‌کننده‌های اسیدی از قدرت استخراج مطلوبی برخوردار هستند و در بازه زمانی کوتاهی قادر به استخراج و جداسازی یون‌های فلزی هستند.



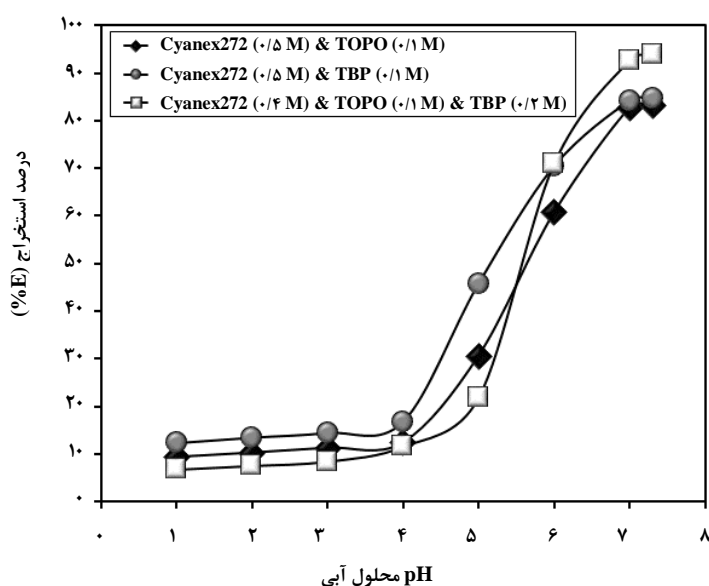


شکل ۵. تغییرات درصد استخراج با زمان در سامانه‌های مختلف با مخلوط استخراج‌کننده‌ها.

### ۳-۳ بررسی اثر pH محلول آبی

افزایش یابد. اما نتایج در شکل (۶)، نشان می‌دهد که در حالت مخلوط میزان اسیدیته فاز آلی کاهش می‌یابد و کمک می‌کند که استخراج در pHهای ۶ و ۷ بدون اضافه کردن یک قطره آمونیاک به محلول، بهتر و راحت‌تر انجام شود؛ این اثر می‌تواند در فرایندهای صنعتی مفید باشد که امکان اضافه کردن آمونیاک به محلول آبی را کم می‌کند و احتمال تشکیل رسوب را کاهش می‌دهد.

تغییرات اسیدیته محلول آبی در pHهای مختلف بر روی میزان درصد استخراج کبالت با مخلوط استخراج‌کننده‌ها در شکل (۶)، نشان داده شده است، استخراج حلالی با استخراج‌کننده Cyanex272 زمانی مطلوب است که اثرات اسیدی استخراج‌کننده کاهش یابد، برای کاهش این اثر در زمان استخراج یک قطره آمونیاک به محلول اضافه می‌شود تا سرعت استخراج و واکنش



شکل ۶. تغییرات درصد استخراج با pH محلول آبی در سامانه‌های مختلف با مخلوط استخراج‌کننده‌ها.

### ۳-۴ نسبت فاز آلی به آبی

میزان تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر روی درصد استخراج برای مخلوط استخراج‌کننده‌ها در شکل (۷)، آورده شده است، مطابق این نمودار مشاهده شد که در نسبت‌های بالاتر از یک به یک، میزان استخراج در تمامی سامانه‌ها به مقدار بیشینه خود می‌رسد، بنابراین نسبت O/A برابر با یک به عنوان مناسب‌ترین نسبت برای انجام آزمایش‌های استخراج، انتخاب شد. با حضور فاز آلی بیشتر در محلول، استخراج‌کننده‌های بیشتر برای استخراج موجود هستند که افزایش بازده را به همراه دارند. با کاهش فاز آلی و افزایش فاز آبی، میزان یون‌های فلزی موجود در محلول افزایش می‌یابد که حلال کافی برای استخراج آن‌ها موجود نیست.

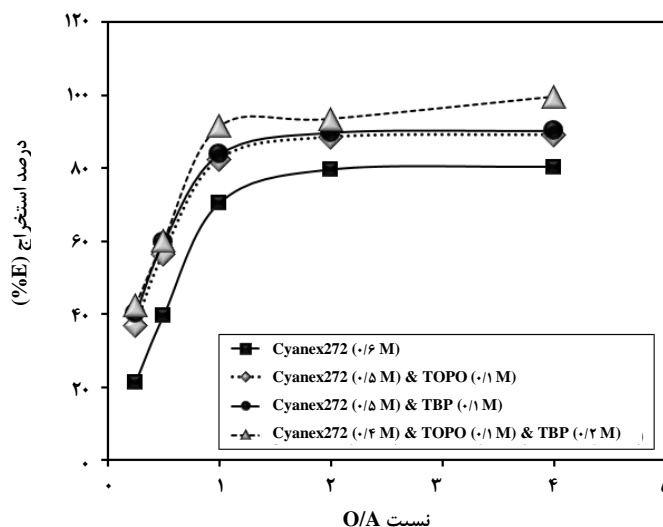
### ۳-۵ بازیابی یون‌های کبالت از محلول آبی

اثر غلظت‌های مختلف از محلول اسیدی با  $H_2SO_4$  در بازیابی کبالت از فاز آلی بردار شده با محلول کبالت برسی شد که نتایج آن در شکل (۸)، نشان داده شده است. بر طبق نتایج به دست آمده، سولفوریک اسید با غلظت یک مولار برای استخراج کبالت از سامانه‌های مخلوط و با غلظت ۲ مولار برای استخراج کبالت از سامانه منفرد با استخراج‌کننده Cyanex272 مناسب است. در واقع با مخلوط استخراج‌کننده‌ها هم‌تافتی ساخته می‌شود که قدرت تشکیل آن از فاز آبی به مراتب بهتر از Cyanex272 به تنهایی است و در مرحله بازیابی نیز به راحتی شکسته و موجب انتقال یون‌های کبالت

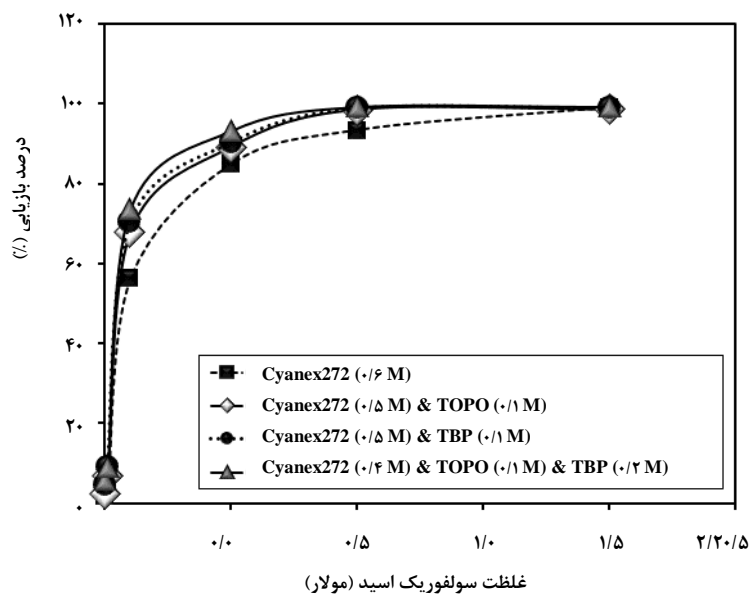
دو ظرفیتی به فاز آلی می‌شود. بنا بر این، امکان بازیابی با غلظت کمتر اسید در سامانه مخلوط استخراج‌کننده، شرایط آسان‌تر در سامانه بازیابی را فراهم می‌کند که در مقیاس صنعتی بسیار مهم است.

### ۴. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق، استخراج یون‌های کبالت دو ظرفیتی از محلول آبی با استفاده از استخراج‌کننده Cyanex272 بررسی شد. نتایج نشان داد که حلال آلی حاوی مخلوط کروزن و Cyanex272 برای استخراج کبالت مطلوب نیست و حتی در غلظت‌های بالا از استخراج‌کننده هم بیشینه بازدهی بالای ۹۰٪ حاصل نمی‌شود. بنا بر این سامانه‌های مخلوط دوتایی و سه‌تایی با استخراج‌کننده‌های TBP و TOPO بررسی شدند و نتایج هم‌افزایی با شاخص‌های بالاتر از یک برای این سامانه‌ها نشان داد که فرایند استخراج، بهبود و درصد استخراج روند افزایشی می‌یابد. اثر مخلوط حلال‌های آلی نشان داد که نه تنها در میزان درصد استخراج، بلکه در pH اولیه فرایندی برای رسیدن به تعادل و غلظت اسید بازیابی‌کننده مؤثر است. بهینه سامانه‌های دوتایی از مخلوط ۰٫۱ M از TOPO و یا TBP با Cyanex272 با شاخص هم‌افزایی به ترتیب برابر با ۴٫۷۹ و ۵٫۰۶ به دست آمد. شاخص هم‌افزایی بالا برابر با ۲۱٫۶۸ از ترکیب هم‌افزایی سه استخراج‌کننده، به دست آمد که موجب بازدهی ۹۱٫۳۹٪ از فاز آبی شد.



شکل ۷. تغییرات نسبت فاز آلی به آبی بر روی درصد استخراج کبالت از محلول آبی با مخلوط استخراج‌کننده‌ها.



شکل ۸. درصد بازیابی یون‌های کبالت دوظرفیتی از محلول آلی با استفاده از محلول آبی حاوی اسید سولفوریک در غلظت‌های مختلف.

## مراجع

- [1] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends". *Sep. Purif. Rev.*, Article in Press (2020), DOI:10.1080/15422119.2020.1792930, (2020).
- [۲] توحیدی، م، "فلزات استراتژیک: مواد اولیه و شیوه‌های تولید، کارایی و کاربرد، عرضه و تقاضا، درجه بحرانی و آسیب‌پذیری"، جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، (۱۳۸۸).
- [3] Davis, J. R., "Nickel, Cobalt, and Their Alloys", ASM Specialty Handbook, UK, (2000).
- [4] Swain, B., Cho, S. S., Lee, G. H., Lee, C. G., Uhm, S., "Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review", *Appl. Chem. Eng.* 26: pp. 631-639, (2015).
- [5] Swain, B., Shimand, H. W., Lee, C. G., "Extraction/Separations of Cobalt by Supported Liquid Membrane: A Review", *Korean Chem. Eng. Res.*, 57: pp. 313-320, (2019)
- [6] Juang, R., Kao, H., "Extraction separation of Co(II)/Ni(II) from concentrated HCl solutions in rotating disc and hollow-fiber membrane contactors", *Sep. Purif. Technol.*, 42, pp. 65-73, (2005).
- [7] Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., Maragheh-Ghannadi, M., "Reactive extraction of cobalt sulfate solution with D2EHPA/TBP extractants in the pilot plant Oldshue-Rushton column", *Chem. Eng. Res. Des.*, 120: pp. 58-68, (2017).
- [8] Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., Maragheh-Ghannadi, M., "Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process", *Sep. Purif. Technol.*, 186: pp. 318-325, (2017).
- [9] Suzuki, T., Nakamura, T., Inoue, Y., Niinae, M., Shibata, J., "A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media", *Sep. Purif. Technol.*, 98: pp. 396-401, (2012).
- [10] Grigorieva, N. A., Fleitikh, I. Y., "Cobalt extraction from sulfate media with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid in the presence of electron donor additives", *Hydrometallurgy*, 138: pp. 71-78, (2013)
- [11] Nadimi, H., Amirjani, A., Fatmehsari, D. H., Firoozi, S., Azadmehr, A. "Effect of tartrate ion on extraction behavior of Ni and Co via D2EHPA in sulfate media", *Miner. Eng.*, 69: pp.177-184, (2014).
- [12] Wieszczycka, K., Wojciechowska, A., Krupa, M., "Equilibrium and mechanism of cobalt(II) extraction from chloride solution by hydrophobic 2-pyridineketoxime", *Sep. Purif. Technol.*, 142: pp. 129-136, (2015).
- [13] Mondal, S., Kumar, V., Sharma, J. N., Hubli, R. C., Suri, A. K., "Evaluation of n-octyl(phenyl)phosphinic acid (OPPA) as an extractant for separation of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions", *Sep. Purif. Technol.*, 89: pp. 66-70, (2012).

- [14] Zhang, W., Pranolo, Y., Urbani, M., Cheng, C. Y., "Extraction and separation of nickel and cobalt with hydroxamic acids LIX®1104, LIX®1104SM and the mixture of LIX®1104 and Versatic 10", *Hydrometallurgy*, 119-120: pp. 67-72, (2012).
- [15] Sayar, N. A., Filiz, M., Sayar, A. A., "Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336", *Hydrometallurgy*, 96: pp.148-153 (2009).
- [16] Lin, L., Jian-hong, W., Gen-Yi, W., Toyohisa, F., Atsushi, S., "Extraction studies of cobalt and nickel from chloride solution using PC88A", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16: pp. 687-692, (2006).
- [17] Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y., Cheng, C. Y., "Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction", *Hydrometallurgy* 127-128: pp. 1-7, (2012).
- [18] Liu, Y., Lee, M., "Separation of Co and Ni from a chloride leach solutions of laterite ore by solvent extraction with extractant mixtures", *J. Ind. Eng. Chem.*, 28: pp.322-327, (2015).
- [19] Padhan, E., Sarangi, K., "Separation of molybdenum and cobalt from spent catalyst using Cyanex 272 and Cyanex 301", *Int. J. Miner. Process* 127: pp. 52-61, (2014).
- [20] Cheng, C. Y., "Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime", *Hydrometallurgy*, 84: pp. 109-117, (2006).
- [21] Cheng, C. Y., Urbani, M. D., Davies, M. G., Pranolo, Y., Zhu, Z., "Recovery of nickel and cobalt from leach solutions of nickel laterites using a synergistic system consisting of Versatic 10 and Acorga CLX 50", *Miner. Eng.*, 77: pp. 17-24, (2015).
- [22] Shan, Z., Hui-Ping, H., Ji-Yuan, L., Fang, H., "The Coordination Structure of the Extracted Cobalt(II) Complex with a Synergistic Mixture Containing Lix63 and Versatic10", *J. Chinese Chem. Soc.*, 64: pp. 833-842, (2017).
- [23] Takahashi, V. C. I., Junior, A. B. B., Espinosa, D. C. R., Tenório, J. A. S., "Enhancing cobalt recovery from Li-ion batteries using grinding treatment prior to the leaching and solvent extraction process". *J. Environ. Chem. Eng.*, 8: pp. 103801, (2020).
- [24] Wang, L. Y., Lee, M. S., "Synergistic extraction of Co(II) over Ni(II) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63", *Geosystem Eng.* 20: pp. 311-317, (2017).
- [25] Wellens, S., Thijs, B., Möller, C., Binnemans, K., "Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: pp. 9663-9669, (2013).
- [26] Cole, P. M., "The introduction of solvent-extraction steps during upgrading of a cobalt refinery", *Hydrometallurgy*, 64: pp. 69-77, (2002).
- [27] Coll, M. T., Fortuny, A., Kedari, C. S., Sastre, A. M., "Studies on the extraction of Co(II) and Ni(II) from aqueous chloride solutions using Primene JMT-Cyanex272 ionic liquid extractant", *Hydrometallurgy*, 125-126: pp. 24-28, (2012).
- [28] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., "Enhancing Cerium Recovery from Leaching Solution of Glass Polishing Powder Waste Using Imidazolium Ionic Liquid", *Waste Biomass Valori.*, Article in Press, DOI:10.1007/s12649-020-01070-w, (2020).
- [29] Shakib, B., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., "The Performance of Pulsed Scale-up Column for Permeable of Selenium and Tellurium Ions to Organic Phase, Case Study: Disc and Doughnut Structure", *Chem. Eng. Process*, Article in Press, DOI:10.1016/j.cep.2020.108042: 108042, (2020).
- [30] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Coupling minimum cross-entropy model with experimental data to determine the drop size distribution for lanthanum extraction in ARDC column", *Sep. Sci. Technol.* Article in Press, DOI: 10.1080/01496395.2020.1754429, (2020).
- [31] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Continuous Extraction of Europium(III) by Ionic Liquid in the Rotating Disk Column with an Asymmetrical Structure Aimed at the Evaluation of Reactive Mass Transfer", *ACS Omega*, 5: pp. 18700-18709, (2020).
- [32] Shakib, B., Torab-Mostaedi, M., Outokesh, M., Asadollahzadeh, M., "Direct extraction of Mo(VI) from sulfate solution by synergistic extractants in the rotation column", *Chinese J. Chem. Eng.*, 28: pp. 445-455, (2020).
- [33] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., "Study on the feasibility of using a pilot plant Scheibel extraction column for the extraction and separation of lanthanum and cerium from aqueous solution", *Korean J. Chem. Eng.* 37: pp. 322-331, (2020).
- [34] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Moazami, F., "Estimation of Performance with the Two Truncated Probability Density Functions, Case Study: Using Mixco Column to Extract Samarium and Gadolinium", *Sep. Sci. Technol.* Article in Press, DOI: 10.1080/01496395.2020.1757713, (2020).
- [35] Shakib, B., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., "Revealing mass transfer and hydrodynamic effects in a PRDC column by using the integration of extraction and separation for molybdenum and tungsten ions from aqueous solution", *Chem. Pap.*, Article in Press, DOI:10.1007/s11696-020-01241-y, (2020).

- [36] Shakib, B., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M. "Exact hydrodynamic description of pilot plant Oldshue-Rushton contactor: a case study with the introduction of selenium and tellurium into reaction system", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Article in Press, DOI:10.1080/03067319.2020.1781103, (2019).
- [37] Wellens, S., Thijs, B., Binnemans, K., "An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids", *Green. Chem.*, 14: pp. 1657-1665, (2012).
- [38] Cheng, C.Y., Barnard, K.R., Zhang, W., Robinson, D.J., "Synergistic Solvent Extraction of Nickel and Cobalt: A Review of Recent Developments", *Solvent Ext. Ion. Exch.*, 29: pp. 719-754, (2011).
- [39] Zhang, Y., Tang, J., Liu, S., Hu, F., Liu, M., Jin, W., Hu, J., "Extraction separation of copper and cobalt dependent on intermolecular interaction between Cyanex302 and Cyphos IL101", *Sep. Purif. Technol.* 240: pp. 116625, (2020).
- [40] Huang, T., Wang, Y. X., Hu, H. P., Hu, F., Luo, Y. Q., Luo, S. J., "Phase separation in solvent extraction of cobalt from acidic sulfate solution using synergistic mixture containing dinonylnaphthalene sulfonic acid and 2-ethylhexyl 4-pyridinecarboxylate ester", *Trans. Nonferrous. Met. Soc.* 29: pp. 1107-1116, (2019).
- [41] Rafighi, P., Yaftian, M. R., Noshiranzadeh, N., "Solvent extraction of cobalt(II) ions; cooperation of oximes and neutral donors", *Sep. Purif. Technol.*, 75: pp. 32-38, (2010).
- [42] Zhao, J. M., Shen, X. Y., Deng, F. L., Wang, F. C., Wu, Y., Liu, H. Z., "Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A", *Sep. Purif. Technol.* 78: pp. 345-351, (2011).