

## تأثیر یون تارتارات بر رفتار جدایش روی و کادمیم در محلول سولفاتی

افسانه واحدی<sup>۱</sup>، حامد ندیمی<sup>۲</sup>، داود حق شناس فتمه ساری<sup>۱\*</sup> و صادق فیروزی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۵/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۳/۲۸)

**چکیده-** هدف این تحقیق بررسی تأثیر یون تارتارات ( $C_4H_4O_6^{2-}$ ) بر استخراج و جدایش روی و کادمیم با استفاده از استخراج کننده D2EHPA است. حضور یون تارتارات در محلول، باعث جابه‌جایی منحنی استخراج روی و کادمیم به سمت pHهای قلیایی‌تر می‌شود؛ ولی میزان جابه‌جایی منحنی استخراج کادمیم قابل توجه‌تر است. در صورت استفاده از D2EHPA بدون حضور یون تارتارات، مقدار  $\Delta pH_{50\%}$  برابر با ۰/۶۵ است. اگر ۰/۲ مولار یون تارتارات به فاز آبی افزوده شود مقدار  $\Delta pH_{50\%}$  به ۱/۰۹ افزایش می‌یابد. آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون سرخ روی فاز آلی نشان داد که یون تارتارات به همراه روی و کادمیم جذب فاز آلی می‌شود. روش آنالیز شیب نشان داد ۰/۲۵ مول و ۰/۵ مول یون تارتارات به ترتیب به همراه روی و کادمیم وارد واکنش تشکیل کمپلکس می‌شود، اما عدد استخراج با افزایش غلظت یون تارتارات تغییر می‌کند.

واژه‌های کلیدی: روی، کادمیم، D2EHPA، یون تارتارات، آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ، روش آنالیز شیب.

## The Effect of Tartrate Ion on the Separation Behavior of Zinc and Cadmium in the Sulfate Solution

A. Vahedi<sup>1</sup>, H. Nadimi<sup>2</sup>, D. Haghshenas Fatmesari<sup>1\*</sup>, and S. Firoozi<sup>1</sup>

1. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

**Abstract:** The aim of this study was to investigate the effect of tartrate ion ( $C_4H_4O_6^{2-}$ ) on the extraction and separation of zinc and cadmium using D2EHPA extractant. The presence of tartrate ion in the solution caused the shift of the extraction curve of zinc and cadmium to the more alkaline pH; however, the shifting rate for the cadmium extraction curve was more significant. In the absence of tartrate ion,  $\Delta pH_{50\%}$  value was equal to 0.65. If 0.2 M tartrate ion were added to the aqueous phase,  $\Delta pH_{50\%}$  value would increase to 1.09. The FT-IR analysis of organic phase showed that tartrate ion absorbed the organic phase along with zinc and cadmium. "Slope analysis method" also showed that 0.25 M and 0.5 M tartrate ion participated in the zinc-tartrate and cadmium-tartrate complex formation, respectively; however, extraction number was changed with increasing the tartrate ion concentration.

**Keywords:** Zinc, Cadmium, D2EHPA, Tartrate ion, FT-IR analysis, Slope analysis method.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: davoudhaghshenas@gmail.com

امروزه به دلیل کمبود منابع روی و کادمیم و مسائل زیست محیطی، استخراج و بازیابی این فلزات از منابع ثانویه مثل باتری های مستعمل، قراضه های آلیاژی، غبار کوره ها و فیلتر کیک سرد روی در حال گسترش است [۵-۱]. برای بازیابی روی و کادمیم روش های گوناگونی به کار گرفته شده و نتایج آنها در مقالات مختلف گزارش شده است. یکی از این روش ها، روش رسوب دهی است. برای مثال روی و کادمیم از محلول های اسیدی به روش رسوب دهی سولفیدی با تیواستامید ( $C_7H_5NS$ ) جدا شدند و روی و کادمیم به ترتیب در pH برابر با ۵/۵ و ۴ رسوب کردند [۶].

روش دیگری که مورد استفاده قرار می گیرد روش تعویض یونی است [۱۰-۷]. به عنوان مثال، یون های روی و کادمیم موجود در زباله های صنعتی و معدنی جذب رزین های مبادله گر کاتیونی ۲۰۰ Amberlite IR-۱۲۰، ۲۵۲-C، IR-۱۲۰ و رزین چلیت کننده Amberlite IRC ۷۱۸ و رزین XAD-۲ می شوند. با استفاده از رزین چلیت کننده Amberlite IRC ۷۱۸، روی به میزان ۹۳ درصد و کادمیم به میزان ۵۰ درصد بازیابی شدند [۷]. یون های روی و کادمیم موجود در فاضلاب با کمک زئولیت مصنوعی A بازیابی شدند. در واقع زئولیت A می تواند به عنوان یک تبادل گر یون برای جذب یون روی و کادمیم مورد استفاده قرار گیرد [۸]. از جمله معایب این روش قابلیت انتخابی کم و طولانی بودن آن است [۱۱].

مؤثرترین روش در جدایش فلزات، روش استخراج حلالی است و برای بازیابی بسیاری از یون های فلزی استفاده می شود [۱۲]. از مزایای این روش نسبت به سایر روش ها می توان کوتاه بودن زمان جدایش، ارزان بودن و قابل بازیابی بودن اجزا را نام برد [۱۳ و ۱۴]. این روش به منظور استخراج روی و کادمیم کاربرد زیادی دارد [۲۲-۱۵]. استخراج روی و کادمیم، از طریق استخراج کننده های مختلف مطالعه شده است. روی و کادمیم از محلول اسید فسفریک در حضور TBP [۱۵] و D2EHPA [۱۶] استخراج شدند. Cyanex ۳۰۲ و Cyanex ۹۲۳ به ترتیب برای استخراج روی و کادمیم از محلول کلریدی استفاده شده اند

[۱۷ و ۱۸]. برای استخراج روی و کادمیم از محلول های سولفاتی، استخراج کننده رایج D2EHPA است و در پژوهش های گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است [۲۲-۱۹]. روی و کادمیم خواص فیزیکی و شیمیایی مشابهی دارند، به همین دلیل جدایش این دو فلز یکی از مشکلات بازیابی آنها در استخراج حلالی به شمار می رود. تاکنون گام های مؤثری در بهبود روش استخراج حلالی به منظور جدایش فلزات برداشته شده است. یکی از این روش ها استفاده از اثر هم افزایی استخراج کننده ها است [۲۳ و ۲۴]. به عنوان مثال ترکیبی از  $N_5O_3(N,N-Di(1-methyl\ heptyl)acetamide)$  و Cyanex ۹۲۳ جدایش بهتری را برای روی و کادمیم نسبت به Cyanex ۹۲۳ فراهم می کند [۲۵]. همچنین ترکیبی از D2EHPA و TOA می تواند باعث استخراج انتخابی کادمیم از محلول سولفاتی روی شود و تهی سازی کادمیم از مخلوط فوق به راحتی انجام می شود [۲۶]. افزودن MEHPA به D2EHPA و یا تجزیه D2EHPA به MEHPA، باعث کاهش فاکتور جدایش روی و کادمیم می شود، اما افزودن ۵ درصد حجمی تری بوتیل فسفات (TBP) به D2EHPA در حضور MEHPA باعث بهبود جدایش روی و کادمیم می شود [۲۷ و ۲۸].

استفاده از اثر هم افزایی استخراج کننده ها مزایایی دارد که از آن جمله می توان به کاهش مصرف استخراج کننده گران تر، بهبود راندمان استخراج و استخراج گزینشی، افزایش پایداری و انحلال پذیری کمپلکس استخراج شده در فاز آلی، جلوگیری از تشکیل فاز سوم و افزایش سرعت واکنش استخراج اشاره کرد [۲۵]. از جمله معایب این روش مشکل بودن پیش بینی مکانیزم استخراج است. مشکل دیگر این است که ممکن است در مرحله تهی سازی مشکلاتی به وجود آید، مثلاً بعضی از استخراج کننده ها احتیاج به اسید قوی برای تهی سازی دارند و استفاده هم زمان با یک استخراج کننده دیگر باعث تغییر ترکیب استخراج کننده دوم می شود.

در کنار روش های پیشنهاد شده در پژوهش های فوق که بر ایجاد شرایط مطلوب از طریق تغییرات فاز آلی تأکید دارند، روش مهم دیگری که برای ایجاد تفاوت بین رفتار استخراجی

شرکت ساندونگ چین به‌عنوان استخراج کننده و کروزن ساخت پالایشگاه تهران برای رقیق‌سازی فاز آلی استفاده شد. سدیم تارتارات ( $C_4H_4Na_2O_6 \cdot 2H_2O$ ) ساخت کمپانی مرک آلمان و سولفات روی و سولفات کادمیم ساخت شرکت DAEJUNG کره برای تهیه فاز آبی به‌کار گرفته شد. محلول آبی حاوی ۵ گرم بر لیتر روی و کادمیم از حل کردن سولفات دو فلز در آب مقطر به‌دست آمد. برای تنظیم pH از  $H_2SO_4$  و  $NH_4OH$  ساخت شرکت دکتر مجللی استفاده شد.

### ۲-۲- روش پژوهش

حجم‌های مساوی از دو فاز آبی و آلی درون ارلن ریخته شدند. سپس با استفاده از همزن مکانیکی عملیات اختلاط دو فاز انجام شد. مطابق با پژوهش‌های قبلی برای رسیدن به تعادل ۲۵ دقیقه اختلاط کافی است [۱۴] ولی برای اطمینان از حصول تعادل، ارلن حاوی دو فاز به‌مدت یک ساعت توسط همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس دو فاز در یک قیف جدا کننده ریخته شد و بعد از مدت زمان کافی، فاز آبی از فاز آلی جدا شد. بعد از جدایش دو فاز، pH فاز آبی تعیین شد و برای تعیین غلظت یون‌های فلزی موجود در محلول؛ آنالیز جذب اتمی<sup>۲</sup> (AAS) روی فاز آبی انجام شد.

### ۲-۳- روش‌های ارزیابی

تمامی محلول‌های آبی بعد از اختلاط و جدایش برای تعیین غلظت فلز موجود در فاز آبی مورد آنالیز جذب اتمی با دستگاه مدل ۹۳۹ UNICAM قرار گرفتند. میزان یون‌های فلزی منتقل شده به فاز آلی برای محاسبه درصد استخراج از طریق موازنه جرم محاسبه شد. طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) برای بررسی احتمال حضور تارتارات در فاز آلی و نوع کمپلکس تشکیل شده به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج نوری<sup>۳</sup> BOMEM (با روش قرص KBr) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر یون تارتارات بر رفتار استخراجی روی و کادمیم در ابتدا، بدون حضور یون تارتارات، منحنی استخراج روی و کادمیم

فلزات وجود دارد، ایجاد تغییر در فاز آبی است. برای مثال، یون استات که یک لیگاند تک ظرفیتی از خانواده کربوکسیلات است و به‌عنوان بافر برای جلوگیری از تغییرات سریع pH استفاده می‌شود، می‌تواند با یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل دهد. به‌عنوان مثال افزایش غلظت سدیم استات باعث افزایش بهره استخراج روی از محلول استاتی توسط D2EHPA می‌شود و کمپلکس ( $ZnCH_3COO^+$ ) وارد فاز آلی می‌شود [۲۹].

ندیمی و همکاران تأثیر افزودن یون تارتارات و استات را بر رفتار استخراجی نیکل و کبالت بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزودن تارتارات با غلظت ۰/۳ مولار مقدار  $\Delta pH_{\frac{Ni-Co}{5}}$  برابر با ۰/۹ ایجاد می‌کند [۳۰] و افزودن استات با غلظت ۰/۶ مولار مقدار  $\Delta pH_{\frac{Ni-Co}{5}}$  برابر با ۰/۴ ایجاد می‌کند [۳۱]. آنها برای سیستم تارتارات کمپلکس  $[M(tar)_\alpha R_\beta H_{\beta+\alpha-2}]_{org}$  را پیشنهاد کردند که مقادیر  $\alpha$  ,  $\beta$  وابسته به غلظت تارتارات است. همچنین برای سیستم استات، کمپلکس  $[M(ac)_m R_n H_{n+m-2}]_{org}$  را پیشنهاد کردند که مقادیر  $m$  ,  $n$  وابسته به غلظت استات است.

در پژوهش فوق تأثیر افزودنی‌های گروه کربوکسیلات بر رفتار استخراجی کبالت و نیکل بررسی شده است؛ از آنجایی که علاوه بر کبالت و نیکل دو فلز روی و کادمیم هم در باتری‌ها وجود دارند، هدف پژوهش حاضر بررسی تأثیر افزودن یون تارتارات بر رفتار استخراجی روی و کادمیم توسط D2EHPA رقیق شده در کروزن بود. آزمایش‌های مقدماتی برای بررسی تأثیر یون تارتارات با غلظت‌های مختلف بر استخراج روی و کادمیم انجام شد. طیف‌سنجی مادون قرمز<sup>۱</sup> (FT-IR) برای تشخیص اینکه چه کمپلکسی از فلز و D2EHPA و تارتارات شکل گرفته است به‌کار گرفته شد. برای برآورد ضرایب استوکیومتری از روش آنالیز شیب استفاده شد.

### ۲- مواد و روش تحقیق

#### ۲-۱- مواد

دی- (۲- اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D2EHPA) ساخت

رسم شد. برای بررسی تأثیر افزودن یون تارتارات بر درصد استخراج روی و کادمیم نمک سدیم تارتارات با غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار به محلول آبی حاوی یون فلز افزوده شد. شکل‌های (۱) و (۲) به ترتیب منحنی درصد استخراج برحسب pH برای روی و کادمیم را در حضور غلظت‌های مختلف یون تارتارات (۰، ۰/۲ و ۰/۳ مولار) نشان می‌دهند. افزودن یون تارتارات با غلظت ۰/۲ مولار باعث جابه‌جایی منحنی استخراج روی و کادمیم به سمت pH‌های قلیایی‌تر می‌شود، ولی میزان جابه‌جایی منحنی استخراج کادمیم بیشتر از روی است؛ در نتیجه فاصله دو منحنی بیشتر شده و جدایش دو فلز بهبود می‌یابد.

با افزایش غلظت یون تارتارات از ۰/۲ به ۰/۳ مولار تغییر چندانی در منحنی استخراج کادمیم حاصل نمی‌شود در حالی که منحنی استخراج روی به سمت راست جابه‌جا می‌شود و فاصله دو منحنی کاهش می‌یابد؛ در نتیجه برای بهبود جدایش، غلظت ۰/۲ مولار تارتارات مناسب‌تر است.

جدول (۱) مقادیر  $\Delta pH^{Cd-Zn}$  را به‌زای درصد استخراج در غلظت‌های مختلف یون تارتارات نشان می‌دهد. جدول (۲) مقادیر فاکتور جدایش روی و کادمیم در غلظت‌های مختلف یون تارتارات را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار فاکتور جدایش در حضور یون تارتارات با غلظت ۰/۲ مولار و در pH برابر با ۲/۷۵ به‌دست می‌آید.

جدول (۱) مقادیر  $\Delta pH^{Cd-Zn}$  را به‌زای درصد استخراج در غلظت‌های مختلف یون تارتارات نشان می‌دهد. جدول (۲) مقادیر فاکتور جدایش روی و کادمیم در غلظت‌های مختلف یون تارتارات را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار فاکتور جدایش در حضور یون تارتارات با غلظت ۰/۲ مولار و در pH برابر با ۲/۷۵ به‌دست می‌آید.

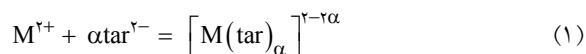
### ۳-۲- آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ روشی برای تشخیص پیوندهای موجود در ماده است که می‌تواند در روش استخراج حلالی برای شناسایی پیوندهای تشکیل شده بین یون فلز و استخراج‌کننده به‌کار رود. برای این کار باید نوع پیوندهای ارتعاشی مشخصه ماده مورد نظر شناسایی شود. در مورد استخراج‌کننده D2EHPA مهم‌ترین پیوندها به این ترتیب است: پیوندهای ارتعاشی مربوط به P=O، P-O-C یا P-O-H و OH که پیک مربوط به آنها به ترتیب در فرکانس‌های ۱۲۳۰، ۱۰۳۴ و ۱۶۹۰ (بر سانتی‌متر) رخ می‌دهد، پیوندهای کششی C-H که در ۲۹۲۳ و ۲۸۶۱ (بر سانتی‌متر) روی می‌دهند و ارتعاش پیوند C-H که در

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ مربوط به D2EHPA (۲۰ درصد حجمی) باردار شده با روی و کادمیم در حضور و عدم حضور تارتارات در فاز آبی، به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. با جذب شدن یون‌های فلزی، پیک‌های مربوط به پیوند O-H در ۱۶۹۰ (بر سانتی‌متر) و پیوند P=O در ۱۲۳۰ (بر سانتی‌متر) تغییر می‌کنند [۳۰، ۳۱ و ۳۳]. این تغییرات در طیف مربوط به حضور تارتارات هم دیده می‌شود. علاوه بر این تغییرات دیگری هم در حضور تارتارات رخ می‌دهد؛ یک پیک در فرکانس ۱۶۲۰ (بر سانتی‌متر) ظاهر می‌شود که مربوط به پیوند C=O است و ظاهر شدن این پیک به دلیل جذب شدن تارتارات به فاز آلی است. همچنین تغییراتی هم در پیک‌های مربوط به پیوند کششی و ارتعاشی C-H رخ داده که نشان‌دهنده جذب هم‌زمان تارتارات و یون فلزی در فاز آلی است [۳۰ و ۳۱].

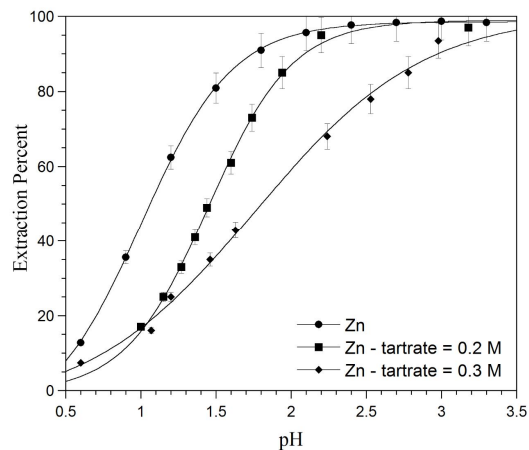
### ۳-۳- استوکیومتری واکنش استخراج

با توجه به تأثیر افزودن سدیم تارتارات بر منحنی استخراج روی و کادمیم و نتایج آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ به‌نظر می‌رسد یون تارتارات در واکنش استخراج روی و کادمیم توسط D2EHPA شرکت می‌کند. کمپلکس فلز-تارتارات تشکیل شده در فاز آبی توسط واکنش (۱) نشان داده شده است [۳۰]:

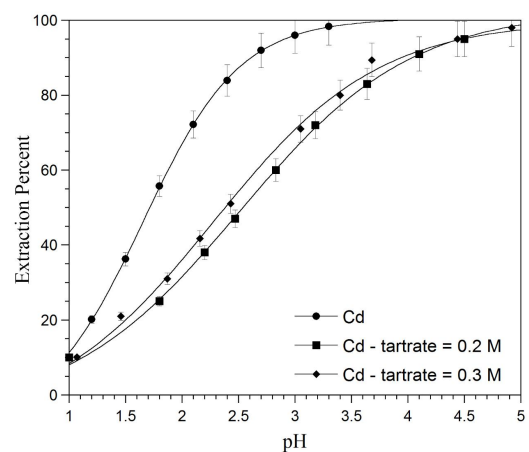


در این واکنش  $M^{2+}$  نشان‌دهنده کاتیون فلز دو ظرفیتی روی یا کادمیم،  $tar^{2-}$  نشان‌دهنده یون تارتارات،  $\alpha$  تعداد مول تارتارات و  $[M(tar)_\alpha]^{2-2\alpha}$  کمپلکس فلز-تارتارات است.

از آنجایی که D2EHPA یک استخراج‌کننده کاتیونی است، کمپلکس فلز-تارتارات باید بار مثبت داشته باشد، در واقع  $\alpha$



شکل ۱- منحنی استخراج روی در حضور غلظت‌های مختلف یون تارتارات



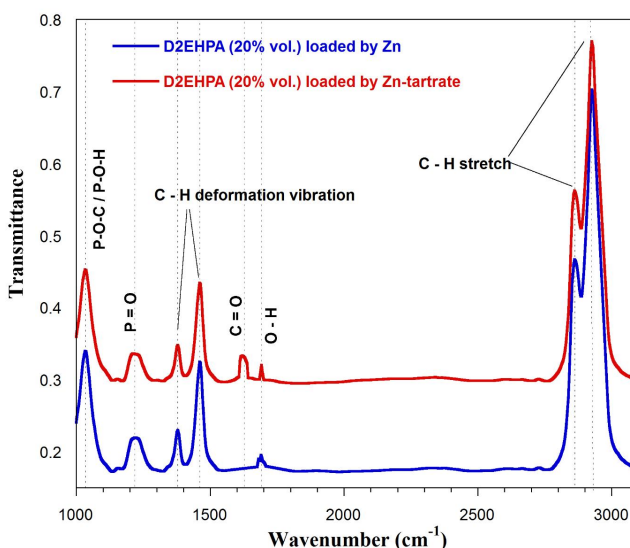
شکل ۲- منحنی استخراج کادمیم در حضور غلظت‌های مختلف یون تارتارات

جدول ۱- مقادیر  $\Delta pH^{Cd-Zn}$  به‌ازای درصد استخراج در مقادیر مختلف یون تارتارات و دمای برابر با ۲۵ درجه سانتی‌گراد

غلظت تارتارات = ۰/۳ مولار		غلظت تارتارات = ۰/۲ مولار		غلظت تارتارات = صفر مولار		درصد استخراج
$\Delta pH^{Cd-Zn}$	$\Delta pH^{Cd-Zn}$	$\Delta pH^{Cd-Zn}$	$\Delta pH^{Cd-Zn}$	$\Delta pH^{Cd-Zn}$	$\Delta pH^{Cd-Zn}$	
۰/۳۹	۰/۵۱	۰/۵				۲۰
۰/۴۷	۰/۷۲	۰/۵۶				۳۰
۰/۵۲	۰/۹	۰/۶۱				۴۰
۰/۵۹	۱/۱	۰/۶۵				۵۰
۰/۶۳	۱/۲۷	۰/۷				۶۰
۰/۷۲	۱/۴۴	۰/۷۴				۷۰
۰/۸۳	۱/۶۷	۰/۸۱				۸۰
۰/۹۵	۱/۹۴	۰/۸۷				۹۰

جدول ۲- فاکتور جدایش روی و کادمیم (نسبت ضریب توزیع روی به کادمیم) در غلظت‌های مختلف یون تارتارات و pH

pH	غلظت تارتارات		
	مولار °/۳	مولار °/۲	مولار °
۱	۲/۲	۲/۱۴	۶/۰۳
۱/۲۵	۲/۱۴	۳/۳۲	۶/۵۵
۱/۵	۲/۱۹	۵/۳۸	۷/۳۶
۱/۷۵	۲/۳۷	۸/۹۳	۸/۵۱
۲	۲/۵۴	۱۴/۸۵	۸/۷۵
۲/۲۵	۲/۷۵	۲۲/۸۹	۷/۷۲
۲/۵	۳/۰۵	۳۱/۶۹	۶/۰۸
۲/۷۵	۳/۳۷	۳۷/۴۶	۴/۶۶
۳	۳/۹۷	۳۱/۴۹	۲/۴۵

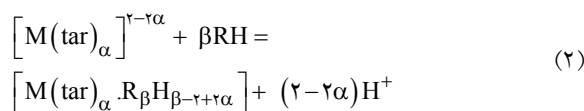


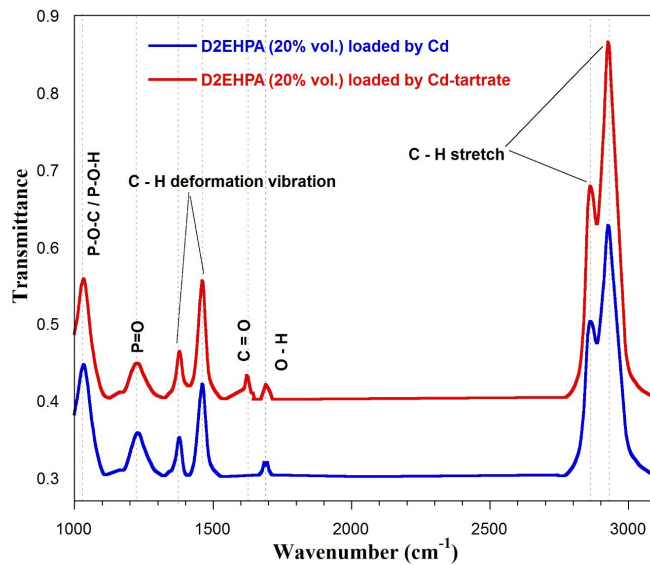
شکل ۳- مقایسه بین طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ مربوط به D2EHPA (۲۰ درصد حجمی) حاوی روی و روی- تارتارات (دما برابر با ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ استخراج روی برابر با ۹۰ درصد؛ غلظت تارتارات برابر با ۰/۲ مولار) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

در این واکنش RH نشان دهنده استخراج کننده،  $\beta$  تعداد مول استخراج کننده (عدد استخراج) و  $[M(\text{tar})_{\alpha} \cdot R_{\beta}H_{\beta-\gamma+2\alpha}]$  کمپلکس فلز- تارتارات- فاز آلی است. ثابت تعادل واکنش به صورت زیر به دست می‌آید:

$$K = \frac{[H^+]^{\gamma-2\alpha} \cdot [M(\text{tar})_{\alpha} R_{\beta}H_{\beta-\gamma+2\alpha}]}{[RH]^{\beta} \cdot [M(\text{tar})_{\alpha}]^{\gamma-2\alpha}} \quad (3)$$

باید مقداری کمتر از یک داشته باشد. به علاوه چون  $\alpha$  تعداد مول یون تارتارات است باید مقداری بزرگ‌تر از صفر داشته باشد [۳۰]. واکنش استخراج کمپلکس فلز- تارتارات در حضور استخراج کننده D2EHPA به صورت واکنش (۲) است [۳۰]:





شکل ۴- مقایسه بین طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ مربوط به D2EHPA (۲۰ درصد حجمی) حاوی کادمیم و کادمیم- تارتارات (دما برابر با ۲۵ درجه سانتی‌گراد؛ استخراج کادمیم برابر با ۹۰ درصد؛ غلظت تارتارات برابر با ۰/۲ مولار) (رنگی در نسخه الکترونیکی)

استخراج زمانی است که درصد استخراج برابر با ۱۰۰ باشد؛ لذا مقدار یون روی و کادمیم به ترتیب برابر با ۰/۰۷۶ و ۰/۰۴۴ مولار است، پس مقدار  $\beta$  برای روی و کادمیم باید به ترتیب کمتر از ۷ و کمتر از ۱۳ باشد.

نمودار  $f(D)$  برحسب pH تعادلی به ازای مقادیر مختلف  $\alpha$  و  $\beta$  در بازه‌های تعیین شده، رسم شد و شیب هر نمودار با مقدار  $2-\alpha$  مربوطه مقایسه شد. در صورت وجود انطباق، مقدار مناسب  $\alpha$  و  $\beta$  انتخاب می‌شود. البته ذکر این نکته ضروری است که به دلیل برقراری هم‌زمان چندین تعادل و احتمال جذب بیش از یک گونه فلزی، برآورد دقیق  $\alpha$  و  $\beta$  برای محدوده وسیعی از pH غیرممکن است [۳۰]. شکل‌های (۵) و (۶) نمودار  $f(D)$  برحسب pH تعادلی را برای روی به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مقادیر  $(\alpha)$  و  $(\beta)$  قابل پیشنهاد برای روی (۳/۵ و ۰/۲۵) و (۴/۵ و ۰/۲۵) به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار تارتارات است. شکل‌های (۷) و (۸) نمودار  $f(D)$  برحسب pH تعادلی را برای کادمیم به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار نشان می‌دهد. در مورد کادمیم می‌توان مقادیر (۵/۵ و ۰/۵) و (۴ و ۰/۵) را به ترتیب برای غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار تارتارات در نظر گرفت.

با توجه به ضریب توزیع (D) یون فلزی و گرفتن لگاریتم از رابطه (۳)، رابطه (۴) به دست می‌آید:

$$\log K = -(2-\alpha)\text{pH} + \log D - \beta \log [\text{RH}]_{\text{eq}} \quad (4)$$

در رابطه فوق  $[\text{RH}]_{\text{eq}}$  غلظت تعادلی D2EHPA است و برابر است با:

$$[\text{RH}]_{\text{eq}} = [\text{RH}]_0 - \beta \left[ \text{M}(\text{tar})_{\alpha} \cdot \text{R}_{\beta} \text{H}_{\beta-2+\alpha} \right]_{\text{org}} \quad (5)$$

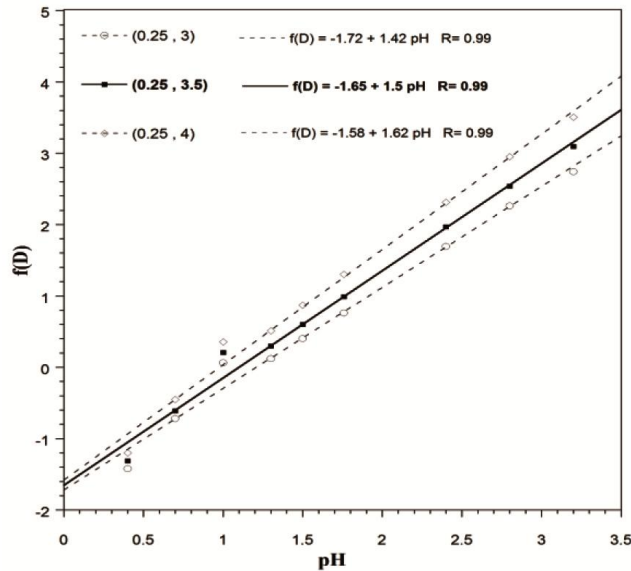
با توجه به اینکه در آزمایشات از فاز آلی محتوی ۲۰ درصد حجمی D2EHPA استفاده شد و این مقدار برابر با ۰/۶ مولار است [۳۰]:

$$[\text{RH}]_{\text{eq}} = 0.6 - \beta \left[ \text{M}(\text{tar})_{\alpha} \cdot \text{R}_{\beta} \text{H}_{\beta-2+\alpha} \right]_{\text{org}} \quad (6)$$

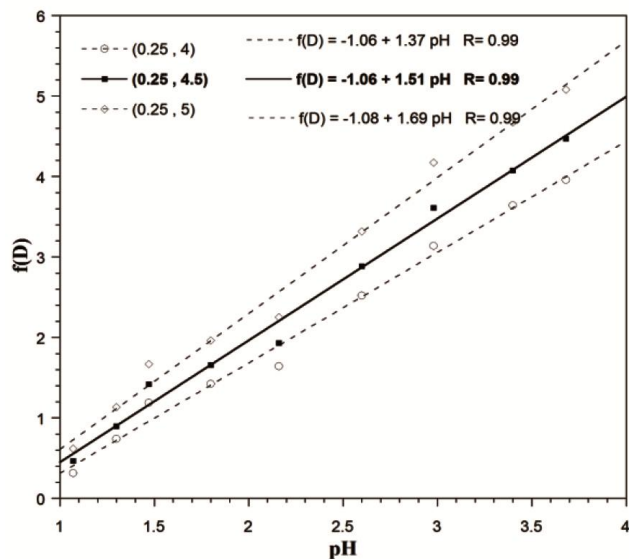
در نتیجه رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} f(D) &= \log D - \beta \log \left( 0.6 - \beta \left[ \text{M}(\text{tar})_{\alpha} \cdot \text{R}_{\beta} \text{H}_{\beta-2+\alpha} \right]_{\text{org}} \right) \\ &= \log K + (2-\alpha)\text{pH} \end{aligned} \quad (7)$$

مقدار لگاریتم باید بزرگ‌تر از صفر باشد، در نتیجه مقدار عبارت باید کمتر از ۰/۶ باشد. حداکثر مقدار روی و کادمیم قابل



شکل ۵- آنالیز شیب نمونه روی - ۰/۲ مولار تارتارات برای محاسبه مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$



شکل ۶- آنالیز شیب نمونه روی - ۰/۳ مولار تارتارات برای محاسبه مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$

#### ۴- نتیجه گیری

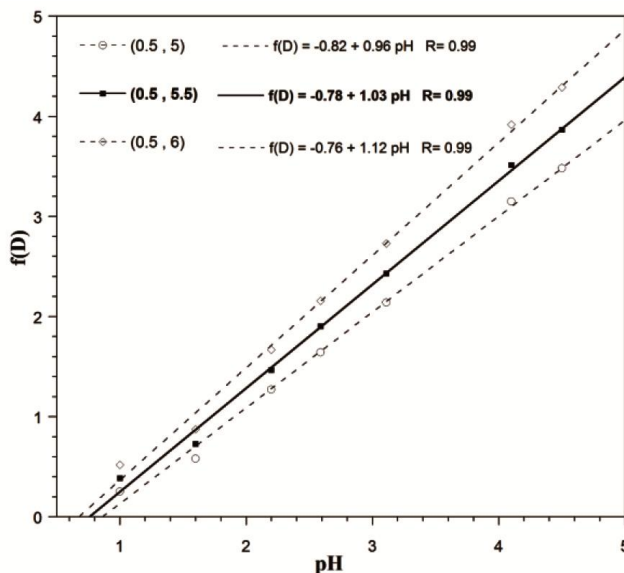
هدف پژوهش حاضر بررسی تأثیر افزودن تارتارات یون بر رفتار استخراجی روی و کادمیم توسط D2EHPA رقیق شده در کروزن بود، نتایج حاصل از این پژوهش را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱- افزودن یون تارتارات با غلظت ۰/۲ مولار، باعث جابه جایی منحنی استخراج روی و کادمیم به سمت pH های

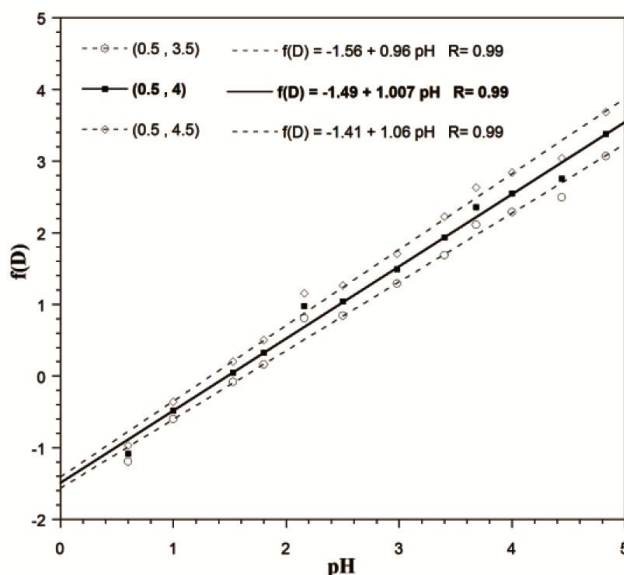
قلیایی تر می شود، ولی میزان جابه جایی منحنی استخراج کادمیم بیشتر از روی است، در نتیجه فاصله دو منحنی بیشتر شده و جدایش دو فلز بهبود می یابد.

۲- با افزایش غلظت یون تارتارات از ۰/۲ به ۰/۳ مولار، تغییر چندانی در منحنی استخراج کادمیم حاصل نمی شود در حالی که منحنی استخراج روی به سمت راست جابه جا می شود و فاصله





شکل ۷- آنالیز شیب نمونه کادمیم- ۰/۲ مولار تارتارات برای محاسبه مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$



شکل ۸- آنالیز شیب نمونه کادمیم- ۰/۳ مولار تارتارات برای محاسبه مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$

غلظت ۰/۲ مولار و در pH برابر با ۲/۷۵ به دست می آید.  
 ۴- نتایج آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه فرو سرخ نشان داد یک پیک در فرکانس ۱۶۲۰ (بر سانتی متر) ظاهر می شود که مربوط به پیوند C=O است. همچنین تغییراتی هم در پیکهای مربوط به پیوند کششی و ارتعاشی C-H رخ داده است که نشان دهنده جذب همزمان تارتارات و یون فلزی در فاز آلی است.

دو منحنی کاهش می یابد. در نتیجه برای بهبود جدایش غلظت ۰/۲ مولار تارتارات مناسب تر است.  
 ۳- در حضور یون تارتارات با غلظت ۰/۲ مولار، مقدار  $\Delta\text{Zn-Cd}$  pH ۵ به ۱/۱ افزایش می یابد که نسبت به حالتی که یون تارتارات وجود ندارد (۰/۴۵) به مقدار ۰/۶۵ افزایش یافته است. بیشترین مقدار فاکتور جدایش در حضور یون تارتارات با

می‌توان مقادیر (۵/۵ و ۵/۵) و (۴ و ۵/۵) را به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار تارتارات در نظر گرفت.

۵- با استفاده از روش آنالیز شیب مقادیر ( $\alpha$  و  $\beta$ ) قابل پیشنهاد برای روی (۳/۵ و ۵/۵) و (۴/۵ و ۵/۵) به ترتیب در غلظت‌های ۰/۲ و ۰/۳ مولار تارتارات و در مورد کادمیم

## واژه‌نامه

1. Fourier transform infrared spectroscopy
2. Atomic absorption spectroscopy
3. spectrophotometer

## مراجع

1. Choia, S. Y., Nguyen, V., Lee, J. C., Kang, H., and Pandey, B. D., "Liquid-Liquid Extraction of Cd(II) from Pure and Ni/Cd Acidic Chloride Media using Cyanex 921: A Selective Treatment of Hazardous Leachate of Spent Ni-Cd Batteries", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 278, pp. 258-266, 2014.
2. Babakhani, A., Rashchi, F., Zakeri, A., and Vahidi, E., "Selective Separation of Nickel and Cadmium from Sulfate Solutions of Spent Nickel-Cadmium Batteries using Mixtures of D2EHPA and Cyanex 302", *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 127-133, 2014.
3. Innocenzi, V., and Veglio, F., "Separation of Manganese, Zinc and Nickel from Leaching Solution of Nickel-Metal Hydride Spent Batteries by Solvent Extraction", *Hydrometallurgy*, Vol. 129-130, pp. 50-58, 2012.
4. Agrawal, A., Pathak, P., Mishra, D., and Sahu, K. K., "Solvent Mediated Interactions for the Selective Recovery of Cadmium from Ni-Cd Battery Waste", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 173, pp. 77-84, 2012.
5. Rudnik, E., and Nikiel, M., "Hydrometallurgical Recovery of Cadmium and Nickel from Spent Ni-Cd Batteries", *Hydrometallurgy*, Vol. 89, pp. 61-71, 2007.
6. Gharabaghi, M., Irannajad, M., and Azadmehr, A. R., "Selective Sulphide Precipitation of Heavy Metals from Acidic Polymetallic Aqueous Solution by Thioacetamide", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 51, pp. 954-963, 2012.
7. Fernandez, Y., Maranon, E., Castrillon, L., and Vazquez, I., "Removal of Cd and Zn from Inorganic Industrial Waste Leachate by Ion Exchange", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 126, pp. 169-175, 2005.
8. El-Kamash, A. M., Zaki, A. A., and Abed El Geleel, M., "Modeling Batch Kinetics and Thermodynamics of Zinc and Cadmium Ions Removal from Waste Solutions using Synthetic Zeolite A", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 127, pp. 211-220, 2005.
9. Kocaoba, S., "Comparison of Amberlite IR 120 and Dolomite's Performances for Removal of Heavy Metals", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, pp. 488-496, 2007.
10. Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., and Robens, E., "Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method", *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 91-106, 2004.
11. Nii, S., Okumura, S., Kinoshita, T., Ishigaki, Y., Nakano, K., Yamaguchi, K., and Akita, S., "Extractant-impregnated Organogel for Capturing Heavy Metals from Aqueous Solutions", *Separation and Purification Technology*, Vol. 73, pp. 250-255, 2010.
12. Flett, D. S., "Solvent Extraction in Hydrometallurgy: the Role of Organophosphorus Extractants", *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 690, pp. 2426-2438, 2005.
13. Alamdari, E. K., Darvishi, D., Haghshenass, D. F., Yousefi, N., and Sadrnezhad, S. K., "Separation of Re and Mo from Roasting-dust Leach-liquor using Solvent Extraction Technique by TBP", *Separation and Purification Technology*, Vol. 86, pp. 143-148, 2012.
14. Xing, P., Wang, C., Ju, Z., Li, D., Yin, F., Chen, Y., Xu, S., and Yang, Y., "Cobalt Separation from Nickel in Sulfate Aqueous Solution by a New Extractant: Di-decylphosphinic Acid (DDPA)", *Hydrometallurgy*, Vol. 113-114, pp. 86-90, 2012.
15. Mellah, A., and Benachour, D., "The Solvent Extraction of Zinc, Cadmium and Chromium from Phosphoric Acid Solutions by Tri-n butyl Phosphate in Kerosene Diluent", *Separation and Purification Technology*, Vol. 56, pp. 220-224, 2007.
16. Mellah, A., and Benachour, D., "The Solvent

- Extraction of Zinc and Cadmium from Phosphoric Acid Solution by Di-2-ethyl Hexyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluent”, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 45, pp. 684-690, 2006.
17. Alguacil, F. J., Coho, A., and Caravaca, C., “Study of the Extraction of Zinc(II) in Aqueous Chloride Media by Cyanex 302”, *Hydrometallurgy*, Vol. 31, pp. 163-174, 1992.
  18. Reddy, B. R., Priya, D. N., Rao, S. V., and Radhika, P., “Solvent Extraction and Separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from Chloride Leach Liquors of Spent Ni-Cd Batteries Using Commercial Organophosphorus Extractants”, *Hydrometallurgy*, Vol. 77, pp. 253-261, 2005.
  19. Owusu, G., “Selective Extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni Sulphate Solution using Di-2-ethylhexyl Phosphoric Acid Extractant”, *Hydrometallurgy*, Vol. 47, pp. 205-215, 1998.
  20. Kumar, V., Kumar, M., Kumar Jha, M., Jeong, J., and Lee, J. C., “Solvent Extraction of Cadmium from Sulfate Solution with Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Diluted in Kerosene”, *Hydrometallurgy*, Vol. 96, pp. 230-234, 2009.
  21. Nogueira, C. A., and Delmas, F., “New Flow Sheet for the Recovery of Cadmium, Cobalt and Nickel from Spent Ni-Cd Batteries by Solvent Extraction”, *Hydrometallurgy*, Vol. 52, pp. 267-287, 1999.
  22. Reddy, B. R., Priya, D. N., and Kumar, J. R., “Solvent Extraction of Cadmium(II) from Sulphate Solutions using TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 and Their Mixtures”, *Hydrometallurgy*, Vol. 74, pp. 277-283, 2004.
  23. Haghshenas, D. F., Darvishi, D., Etemadi, S., Eivazi Hollagh, A. R., Alamdari, E. K., and Salardini, A. A., “Interaction Between TBP and D2EHPA During Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni Solvent Extraction: A Thermodynamic and Empirical Approach”, *Hydrometallurgy*, Vol. 98, pp. 143-147, 2009.
  24. Zhu, Z., Zhang, W., Pranolo, Y., and Cheng, C. Y., “Separation and Recovery of Copper, Nickel, Cobalt and Zinc in Chloride Solutions by Synergistic Solvent Extraction”, *Hydrometallurgy*, Vol. 127-128, pp. 1-7, 2012.
  25. Tian, M., Mu, F., Jia, Q., Quan, X., and Liao, W., “Solvent Extraction Studies of Zinc(II) and Cadmium(II) from a Chloride Medium with Mixtures of Neutral Organophosphorus Extractants and Amine Extractants”, *Journal Chemical Engineering Data*, Vol. 56, pp. 2225-2229, 2011.
  26. Lizhu, L., Dali, Z., Huiqin, X., and Jiajun, K., “Extraction and Separation of Cadmium and Zinc with a Mixture of Di-2-ethylhexyl-dithiophosphoric Acid and Trioctyl Amine”, *Chines Journal of Chemical Engineering*, Vol. 7, No. 2, pp. 132-138, 1999.
  27. Alamdari, E. K., Darvishi, D., Sadrnezhaad, S. K., and Haghshenas, D. F., “Synergistic Effect of TBP on Separation of Zinc and Cadmium with D2EHPA”, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference (ISEC)*, Beijing, September 2005.
  28. Alamdari, E. K., Moradkhani, D., Darvishi, D., Askari, M., and Behnian, D., “Synergistic Effect of MEHPA on Co-extraction of Zinc and Cadmium with D2EHPA”, *Minerals Engineering*, Vol. 17, pp. 89-92, 2004.
  29. Guezzen, B., and Didi, M. A., “Removal of Zn(II) from Aqueous Acetate Solution Using Di (2-ethylhexyl) Phosphoric Acid & Tributylphosphate”, *International Journal of Chemistry*, Vol. 4, pp. 32-41, 2012.
  30. Nadimi, H., Amirjani, A., Haghshenas, D. F., Firoozi, S., and Azadmehr, A. R., “Effect of Tartrate Ion on Extraction Behavior of Ni and Co via D2EHPA in Sulfate Media”, *Minerals Engineering*, Vol. 69, pp. 177-184, 2014.
  31. Nadimi, H., Haghshenas, D. F., and Firoozi, S., “Extraction of Ni and Co via D2EHPA in the Presence of Acetate Ion”, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 34, No. 4, pp. 61-67, 2015.
  32. Darvishi, D., Haghshenas, D. F., Alamdari, E. K., Sadrnezhaad, S. K., and Halali, M., “Synergistic Effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on Separation of Cobalt and Nickel by D2EHPA”, *Hydrometallurgy*, Vol. 77, pp. 227-238, 2005.
  33. Sainz-Diaz, C. I., Klocker, H., Marr, R., and Bart, H. J., “New Approach in the Modeling of the Extraction Equilibrium of Zinc with Bis-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid”, *Hydrometallurgy*, Vol. 42, pp. 1-11, 1996.