

بررسی پارامترهای مؤثر بر استخراج حلالی تلوریم از محلول‌های آبی با استفاده از استخراج‌گر آلامین ۳۳۶

محمدرضا علیزاده شادباد^۱، پریسا ظاهری^{۲*}، حسین ابوالقاسمی^۳، فاضل ضحاکي فر^۲

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

^۲پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

^۳استاد، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده

تلوریم یکی از عناصر مهم و پرکاربرد در صنعت و درعین‌حال بسیار کمیاب در طبیعت است که در حوزه پزشکی هسته‌ای، نیم‌رساناها، متالورژی، شیشه-سرامیک و صنایع پتروشیمی کاربرد دارد. از جمله منابع شناخته‌شده برای دستیابی به تلوریم، لجن آندی مس کارخانه‌های تصفیه مس است. مطالعات زیادی برای دستیابی به خلوص بالای عنصر تلوریم از این لجن شده است. از جمله راه‌های پیشنهادی برای بازیابی تلوریم استفاده از روش‌های هیدرومتالورژی است. در این مقاله به بررسی پارامترهای دما، اسیدیته محلول آبی، غلظت یون تلوریم و غلظت استخراج‌گر در استخراج حلالی تلوریم از محلول‌های آبی با استفاده از استخراج‌گر آلامین ۳۳۶ پرداخته شده است. بررسی نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که استخراج تلوریم از فاز آبی یک واکنش گرمازا و خودبه‌خودی بوده و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و شرایط بهینه فاز آبی (اسیدیته ۲ مول بر لیتر و غلظت تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر) و فاز آلی (غلظت استخراج‌گر ۰/۰۶ مول بر لیتر)، میزان استخراج تلوریم ۹۵/۱۵ درصد خواهد بود.

کلیدواژه‌ها: استخراج حلالی تلوریم، آلامین ۳۳۶، محلول‌های آبی

Investigation of effective parameters on solvent extraction of tellurium from aqueous solutions using Alamine 336 extractant

Mohammadreza Alizadeh Shadbad¹, Parisa Zaheri^{2*}, Hosein Abolghasemi¹, Fazel Zahaki Far²

¹School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

²Material and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract

Tellurium is one of the most important and widely used elements in industry and at the same time it is very rare in nature. Used in nuclear medicine, semiconductors, metallurgy, glass-ceramics and petrochemical industries. One of the known sources for obtaining tellurium is copper anode slimes, produced from copper electrolytic refining. Many studies have been done to achieve the high purity of tellurium from copper anode slimes. One of the suggested ways to recover tellurium is to use hydrometallurgical methods. In this paper, the influencing parameters of temperature, aqueous solution acidity, tellurium ion concentration and extractant concentration in solvent extraction of tellurium from aqueous solutions have been investigated using alamine 336 extractant. The obtained results show, at a temperature of 35 ° C and optimal conditions, the aqueous phase (2 M acidity and 210 mg L⁻¹) and the organic phase (extractant concentration 0.06 mol/L), the rate of tellurium extraction was 95.15%.

Keywords: Solvent extraction, Tellurium extraction, Alamine 336, Aqueous solution, Hydrochloric acid

*parisa.zaheri@gmail.com

۱. مقدمه

تلوریم یک فلز مهم از خانواده کالکوژن^۱ در جدول تناوبی عنصرهاست که به سبب خواص فیزیکی- شیمیایی خاص، به‌طور گسترده در متالورژی، صنایع پتروشیمی، شیشه-سرامیک، پزشکی و نیمه‌رساناها استفاده می‌شود و نیروی محرکه‌ی الکتریکی- گرمایی^۲ و خاصیت تبدیل فوتوالکتریک بالایی از خود نشان می‌دهد [۱، ۲]. علاوه بر این، سپر تابشی راکتورهای صنعت هسته‌ای که به منظور مهار تشعشعات پساب‌های داغ استفاده می‌شود از آلیاژ سرب و تلوریم ساخته می‌شود. همچنین در حوزه پزشکی هسته‌ای سه رادیو-ایزوتوپ مهم ید (^{131}I ، ^{124}I و ^{125}I) که در درمان سرطان تیروئید کاربرد دارند، از طریق پرتودهی تلوریم یا تلوریم اکسید در راکتورهای هسته‌ای تولید می‌شوند.

بیشتر تلوریم مصرفی در صنعت از لجن آندی مس پالایشگاه‌های مس تأمین می‌شود. لجن آندی مس معمولاً از مس، نیکل، سلنیم، تلوریم، نقره، طلا و عناصر کمیاب گروه پلاتین تشکیل می‌شود که مقدار تلوریم در آن در حدود ۱-۴ درصد وزنی در برخی موارد ۸-۹ درصد وزنی می‌باشد [۳]. انتخاب فرآیند تصفیه لجن آندی مس تحت تأثیر میزان غنا و مورفولوژی عناصر اصلی، مقیاس تولید و فرآیند ذوب در هر مرحله تصفیه الکترولیتی مس است [۴].

چهار دسته فرآیند گسترده برای بازیابی عناصر ارزشمند از لجن آندی مس وجود دارد که عبارت‌اند از: روش‌های پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی جزئی، و فرآیندهای جداسازی فیزیکی (به‌عنوان مثال شناورسازی) و فرآیندهای هیدرومتالورژی. تلوریم با استفاده از روش‌های تشویه سولفاتی در دمای بالا، تشویه اکسیدی، انحلال با سولفوریک اسید و انحلال در اتوکلاو استخراج می‌شود [۵].

هیدرومتالورژی دارای میزان استخراج بالایی از عناصر است، به‌ویژه برای استخراج عناصری با غلظت کم، که سمت‌وسوی اصلی توسعه متالورژی در حال حاضر دستیابی به همین عناصر ارزشمند و با غنای کم است. با این حال، در مقایسه با پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی سازگاری ضعیفی با مواد اولیه دارد و در برابر مواد اولیه پیچیده، کارایی کمتری داشته و عملیات دشوار است [۶].

مندال و همکاران [۷] در بازیابی تلوریم از محیط کلریدی از تری ایزواکتیل آمین^۳ استفاده کردند. در این روش مقادیر مشخصی از تری ایزواکتیل آمین در داخل زایلن و تلوریم در هیدروکلریک اسید حل شد. بعد از اضافه کردن فاز آبی به فاز آلی، از یک همزن به مدت زمان مشخص استفاده شد. در این مطالعه مشخص شد که با افزایش دما مقدار استخراج تلوریم کاهش می‌یابد و همچنین در غلظت $10^{-3} \times 33/99$ مول بر لیتر تری ایزواکتیل آمین در زایلن ۹۹ درصد بازیابی تلوریم در مدت زمان ۲ دقیقه انجام شد.

چاودهری و همکاران [۸] برای جداسازی تلوریم و سلنیم به روش استخراج حلالی با تری بوتیل فسفات^۴ از یک سلول شیشه‌ای جکت‌دار با همزن استفاده کردند. در این روش تری بوتیل فسفات در کروزن و تلوریم و سلنیم خالص با مقادیر مشخص در کلریدریک اسید حل شدند. با در تماس قرار دادن محلول تلوریم و سلنیم به داخل محلول استخراج‌گر و کروزن موجود در داخل سلول، پارامترهای غلظت اسید، استخراج‌گر و همچنین نسبت فاز آبی به آلی و دمای انجام استخراج مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این مطالعه، دستیابی به شرایط بهینه استخراج تلوریم از محیط‌های آبی با استفاده از استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ است که برای نیل به این هدف پارامترهای دما، غلظت اسید، غلظت استخراج‌گر و غلظت تلوریم اولیه مورد بررسی قرار گرفتند.

۲. مواد و روش کار

آلومین ۳۳۶ مورد استفاده، از شرکت نتسان چین تهیه و بدون هرگونه خالص‌سازی اضافی استفاده شد. همچنین محلول‌های استاندارد با استفاده از تلوریم دی‌اکسید خالص (مرک آلمان) و هیدروکلریک اسید و آب دو بار تقطیر شده ساخته شد.

¹ Chalcogen

² Thermo-electromotive force

³ Tri-iso-octyl amine (TIOA)

⁴ Tri-n butyl phosphate (TBP)

در این کار برای دستیابی به نتایج مطلوب و بررسی پارامترهایی همچون دما، غلظت اسید، غلظت استخراج گر و غلظت اولیه تلوریم نسبت‌های مختلفی از محلول‌های آبی و آلی مورد استفاده قرار گرفت. مطالعه با سه غلظت مختلف از تلوریم انجام شده است که به سه غلظت اسید اضافه شد. در قسمت فاز آلی نیز سه غلظت متفاوت از استخراج گر آلومین ۳۳۶ مورد مطالعه قرار گرفت. این سه غلظت با توزین مقادیر مختلف آلومین ۳۳۶ و انحلال آن در کروزن خالص به دست آمد.

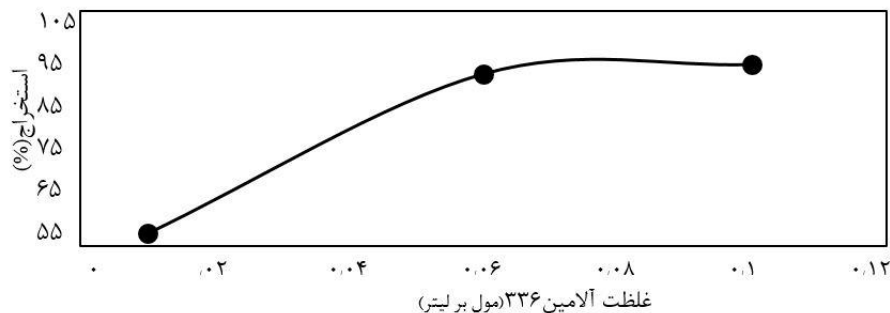
سپس غلظت‌های مختلف تهیه‌شده از تلوریم در داخل اسید با غلظت‌های متفاوتی از فاز آلی متشکل از کروزن و استخراج گر در تماس قرار داده شد که نسبت فاز آلی به فاز آبی یک‌به‌یک در نظر گرفته شد و از هر فاز ۱۰ میلی‌لیتر به‌عنوان نمونه در داخل ظرف پلی‌اتیلنی ریخته شد.

همچنین برای بررسی تأثیر پارامتر دما، دمای شیکر در سه دمای مختلف تنظیم شد و نمونه‌ها در داخل ظرف‌های پلی‌اتیلنی در درون شیکر قرار گرفتند و به مدت ۲ ساعت به‌صورت پیوسته هم زده شدند. سپس هر کدام از نمونه‌ها به قیف جداکننده منتقل و پس از گذشت مدت‌زمان ۱۰ دقیقه و جداسازی کامل فاز آبی و آلی، از فاز آبی نمونه‌برداری شد. غلظت نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده القایی^۱ مدل لیبرتی ۲۲۰ واریان، اندازه‌گیری و میزان تلوریم موجود در آن‌ها گزارش شد.

۳. یافته‌ها و نتایج

۳.۱ اثر غلظت اولیه استخراج گر در استخراج تلوریم

اثر غلظت استخراج گر آلومین ۳۳۶ در استخراج تلوریم بررسی شده است. برای این کار غلظت‌های متفاوتی از آلومین ۳۳۶ در داخل فاز آلی حل شده و در مجاورت با فاز آبی قرار گرفت. شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت استخراج گر، استخراج تلوریم نیز افزایش یافته است. نتایج نشان داد که غلظت مطلوب استخراج گر برای استخراج تقریباً کامل تلوریم با استفاده از یک مرحله، ۰.۰۵ مول بر لیتر بود.



شکل ۱. میزان استخراج تلوریم بر حسب غلظت اولیه استخراج گر در فاز آلی (دما ۳۵ °C، غلظت اسید ۲ مول بر لیتر و غلظت اولیه تلوریم ۲۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)

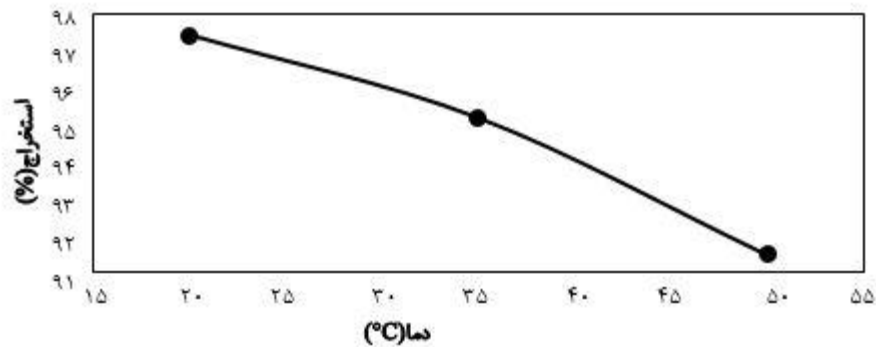
^۱ Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectraometer (ICP-AES)

۲.۳ اثر دما بر استخراج تلوریم

اثر دما بر استخراج تلوریم از فاز آبی حاوی تلوریم، توسط فاز آلی آلومین ۳۳۶ و کروزن بررسی شد. این بررسی در حالی انجام گرفت که فاز آبی حاوی هیدروکلریک اسید با غلظت ۲ مول بر لیتر و تلوریم با غلظت ۲۱۰ میلی گرم بر لیتر بود. همچنین غلظت استخراج گر آلومین ۳۳۶ در فاز آلی برابر با ۰/۰۶ مول بر لیتر بود. نتایج به دست آمده از تجزیه‌ی عنصری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای آزمایش در شرایط یکسان، درصد استخراج تلوریم یک شیب نزولی به خود گرفته و کاهش یافته است. شکل ۲ این نتیجه را به وضوح نشان می‌دهد. معادله وانتهوف^۱ تغییر ثابت توزیع (K_D) با دما را نشان می‌دهد:

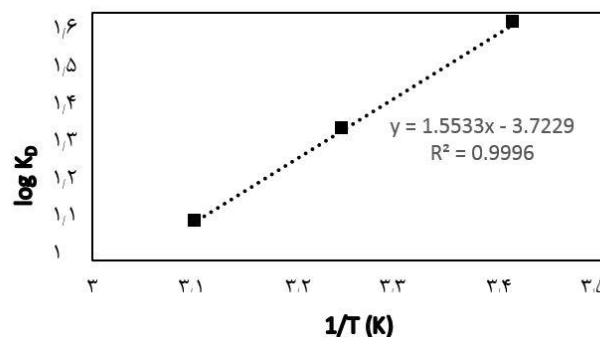
$$K_D = \frac{[TeCl_6^{2-}]_{org}}{[TeCl_6^{2-}]_{aq}} \quad (1) \text{ ضریب توزیع}$$

$$\frac{D(\log K_D)}{D(1/T)} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (2) \text{ معادله وانتهوف}$$



شکل ۲. اثر پارامتر دما در استخراج تلوریم (غلظت آلومین ۳۳۶ ۰/۰۶ مول بر لیتر، غلظت اسید ۲ مول بر لیتر و غلظت اولیه تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر)

شکل ۳ نمودار $\log K_D$ در برابر $1/T$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل این نمودار به صورت خطی با شیب ۱/۵۵ است که با توجه معادله وانتهوف، تغییر آنتالپی (ΔH) واکنش برابر 27.68 kJ/mol است، به این معنی که واکنش مورد نظر، یک واکنش گرمازا



است

شکل ۳. نمودار $\log K_D$ در برابر $1/T$ (غلظت آلومین ۳۳۶ ۰/۰۶ مول بر لیتر، غلظت اسید ۲ مول بر لیتر و غلظت اولیه تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر)

¹ Van't hoff

همچنین تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنترپی (ΔS) با معادلات زیر محاسبه شد:

$$\Delta G = -2.303 RT \log K_D \quad (۳)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (۴)$$

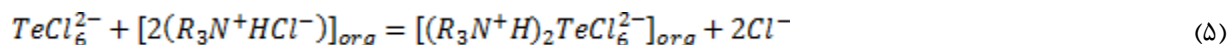
جدول ۱ تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنترپی را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیان‌گر این است که واکنش خودبه‌خودی است و مقدار منفی آنتالپی نشان می‌دهد که دمای پایین برای استخراج تلوریم با آلومین ۳۳۶ در کروزن مطلوب است.

جدول ۱- تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنترپی (غلظت آلومین ۳۳۶ ۰/۰۶ مول بر لیتر، غلظت اسید ۲ مول بر لیتر و غلظت اولیه تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر)

Temperature(K)	$\log K_D$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$
۲۹۳	۱,۵۸۲	-۸,۸۷	-۰,۰۶۴
۳۰۸	۱,۳۱۵	-۷,۷۵	-۰,۰۶۵
۳۲۳	۱,۰۸۹	-۶,۷۳	-۰,۰۶۵

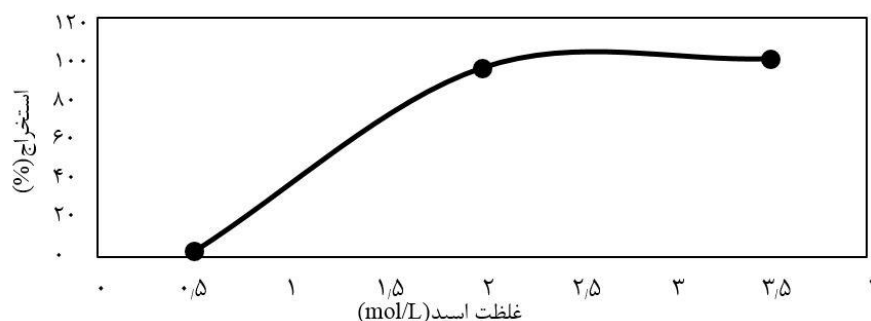
۳.۲ اثر غلظت اسید بر استخراج تلوریم

مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر میزان استخراج تلوریم، اسیدیته فاز آبی است. به طوری که میزان استخراج تلوریم در اسیدیته ۰/۰۵ مول بر لیتر از ۲/۸۵٪ به ۹۹/۷۱٪ در اسیدیته ۳/۵ مول بر لیتر افزایش می‌یابد. شکل ۳ اثر اسیدیته فاز آبی بر استخراج تلوریم در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت یون تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر و غلظت آلومین ۳۳۶، ۰/۰۶ مول بر لیتر را نشان می‌دهد. همچنین معادله ۵ سازوکار استخراج تلوریم را تشریح می‌کند که ابتدا در آن آلومین ۳۳۶ به نمک آلومین ۳۳۶ مناسب تبدیل می‌شود تا آنیونی برای تبادل با گونه‌های فلزی فراهم کند.



معادله ۶ اسیدی شدن ماده استخراج‌گر آلومین ۳۳۶ را برای تشکیل یک نمک آلومین ۳۳۶ یا یک جفت یون $[R_3N^+HCl^-]$ در فاز آلی نشان می‌دهد.

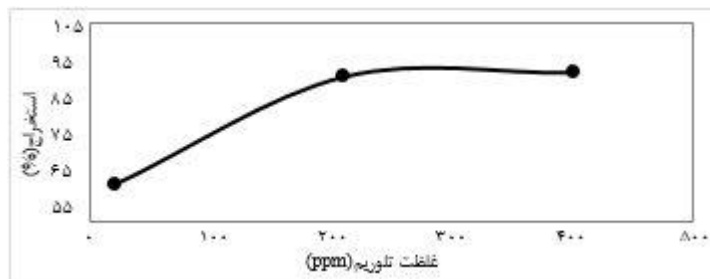
حالت بهینه غلظت اسید برای استخراج تلوریم بر اساس نتایج ۲ مول بر لیتر خواهد بود که ۹۷٪ استخراج را نشان می‌دهد.



شکل ۴. اثر غلظت اسید در استخراج تلوریم (غلظت آلومین ۳۳۶ ۰/۰۶ مول بر لیتر، دمای ۳۵ °C و غلظت اولیه تلوریم ۲۱۰ گرم بر لیتر)

۴.۳ اثر غلظت اولیه تلوریم

پارامتر دیگری که در این مقاله به بررسی آن پرداخته شد، اثر غلظت اولیه تلوریم است. غلظت‌های اولیه مختلفی از تلوریم در شرایط یکسان (دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، اسیدیته ۲ مول بر لیتر و غلظت ۰/۰۶ مول بر لیتر آلومین ۳۳۶) مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی با توجه به نتایج به‌دست‌آمده با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، درصد استخراج افزایش می‌یابد.



شکل ۵. اثر غلظت اولیه تلوریم بر میزان استخراج تلوریم (غلظت آلومین ۳۳۶ ۰/۰۶ مول بر لیتر، دمای ۳۵ °C و دمای ۳۵ °C)

۴.۴ نتیجه‌گیری

از نتایج به‌دست‌آمده، مشاهده می‌شود که تلوریم با آلومین ۳۳۶ رقیق شده با کروزن به‌عنوان استخراج‌گر، توسط سازوکار تبادل یونی استخراج می‌شود و گونه استخراج‌شده در فاز آلی، $[(R_3N^+H)_2TeCl_6^{2-}]$ است. واکنش استخراج، یک فرآیند گرمازا است و درصد استخراج با افزایش دما کاهش می‌یابد. گرمازا بودن واکنش با استفاده از معادله وانتروف تأیید شد و مقدار منفی آنتالپی نشان داد که استخراج تلوریم با آلومین ۳۳۶ رقیق شده در کروزن در دمای پایین مطلوب است. انرژی آزاد گیبس نیز توسط معادله وانتروف محاسبه شد که مقادیر منفی محاسبه‌شده بیان‌گر این است که واکنش خودبه‌خودی است.

همچنین با افزایش مقادیر غلظت آلومین ۳۳۶ در فاز آلی میزان استخراج تلوریم افزایش نشان داد. افزایش غلظت اولیه تلوریم نیز تأثیری مشابه بر درصد استخراج تلوریم دارد. در شرایط بهینه، با استفاده از آلومین ۳۳۶، ۰/۰۶ مول بر لیتر در کروزن، نزدیک به ۹۵/۱۵٪ تلوریم در فاز آبی استخراج شد.

مراجع

- [1] Horovitz, O., 2008. Müller von Reichenstein and the tellurium. Noesis 2, 112.
- [2] Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Seal, R.R., Bradley, D.C., 2018. Tellurium, Chapter R of Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U. S. Geological Survey, Reston.
- [3] Moats, M., Robinson, T., Davenport, W., Karcas, G., Demetrio, S., 2007. Electrolytic Copper Refining-2007 World Tankhouse Operating Data. Copper-Cobre 2007 International Conference 5. pp. 195–242.
- [4] Hait, J., Jana, R.K., Kumar, V., Sanyal, S.K., 2002. Some studies on sulfuric acid leaching of anode slime with additives. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 6593e6599.



- [5] Melo, E., Hernandez, M.C., Vinals, J., Graber, T., 2016. Characterization of raw and decopperized anode slimes from a chilean refinery. *Metall. Mater. Trans. B* 47, 1315–1324.
- [6] Jeon, S., Tabelin, C.B., Park, I., Nagata, Y., Itoa, M., Naoki, H., 2020. Ammonium thiosulfate extraction of gold from printed circuit boards (PCBs) of end-of-life mobile phones and its recovery from pregnant leach solution by cementation. *Hydrometallurgy* 191, 105214.
- [7] Mandal, D. K. and Bhattacharya, B., and Das, R. D. 2004 , “Recovery of tellurium from chloride media using tri-iso-octylamine”, Volume 40, Issue 2, Pages 177-182.
- [8] Chowdhury, R., and Sanyal, S.K., 1993. Separation by solvent extraction of tellurium (IV) and selenium (IV) with tri-n butyl phosphate. *Hydrometallurgy*, 32:189-200.