

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



## Extraction Mechanism of Palladium from chloride solution by TBP-Kerosene

### Abstract:

In this work, a basic study for extraction of palladium (Pd) from the chloride solution by a TBP-kerosene extractant was carried out. Based on thermodynamic Data of species in the Cl-Pd system,  $\text{PdCl}_3^-$  and  $\text{PdCl}_4^{2-}$  complexes can be stable in low and high concentration of  $\text{Cl}^-$ , respectively. The palladium recovery decreases with the increase in concentrations of hydrochloric acid and chloride salts (NaCl) in the aqueous. The affinity of TBP for Pd extraction changes with chloride species changing.  $\text{PdCl}_3^-$  Extraction affinity is higher than  $\text{PdCl}_4^{2-}$  as extraction percent 58% and 12% at 0.25 mol/l TBP, respectively. By the use of slope analysis method the organometallic complex of palladium and TBP, formed in the organic phase, was proposed as  $\text{HPdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$  and  $\text{H} \cdot \text{PdCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{TBP}$ .

## مکانیزم استخراج پالادیوم از محلول کلریدی توسط حلال آلی کروزن-تری‌بوتیل فسفات (TBP)

### چکیده:

در این مقاله یک تحقیق بنیادی بر روی استخراج پالادیوم بوسیله حلال آلی کروزن-تری‌بوتیل فسفات انجام شده است. براساس اطلاعات ترمودینامیکی در سیستم پالادیوم-کلر، کمپلکسهای کلریدی  $\text{PdCl}_3^-$  در غلظت‌های ناچیز یون کلر و کمپلکسهای  $\text{PdCl}_4^{2-}$  در غلظت‌های بالای یون کلر تشکیل می‌شوند. استخراج پالادیوم با افزایش غلظت اسید کلریدریک و نمک کلریدی (کلرید سدیم) کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد علت اصلی این کاهش تمایل کمتر تری‌بوتیل فسفات برای استخراج  $\text{PdCl}_4^{2-}$  نسبت به  $\text{PdCl}_3^-$  است. چنانچه ۰/۲۵ مول بر لیتر تری‌بوتیل فسفات در غلظت‌های پایین اسید ۵۸٪ و در غلظت‌های بالای اسید ۱۲٪ را استخراج می‌نمایند. براساس روش آنالیز شیب ماکرومولکول استخراجی (حاوی پالادیوم و تری‌بوتیل فسفات) برای و کمپلکس مطرح شده به صورت  $\text{HPdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBP}$  و  $\text{H}_2\text{PdCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1.5\text{TBP}$  می‌باشد.

Conference 2014

#### مقدمه:

پالادیوم یکی از فلزات کمیاب است و به رنگ نقره‌ای و سفید می‌باشد. پالادیوم از نظر شیمیایی همانند پلاتین بوده و در اکثر محیط‌های شیمیایی نجیب است. از پالادیوم در ساخت کاتالیزور، بخصوص در عمل تصفیه نفت، استفاده شده‌است که سرعت هیدروژن‌گیری و هیدروژن‌زدایی را در ستون تقطیر زیاد می‌کند. این فلز در صنایع جواهرسازی و تهیه مدارهای الکترونیکی نیز به‌صورت گسترده استفاده شده‌است با اضافه کردن پالادیوم به طلا رنگ آن تغییر کرده و آلیاژی از آن به‌دست می‌آید که به طلای سفید مشهور است. پالادیوم نیز همانند طلا می‌تواند به ورقه‌های نازک تبدیل شود و در تولید کندانسورها از آن استفاده کرد. این فلز به مانند پلاتین (بصورت یک محصول جانبی) از معادن مس و نیکل بدست می‌آید. البته با افزایش مصرف پالادیم میزان قراضه این فلز گرانبها افزایش یافته است. کاتالیستهای نفتی اصلیتین منابع برای بازیافت پالادیوم می‌باشند.

عیار فلز پالادیوم در این منابع معدنی پایین بوده و انحلال ناچیز آن در محیط‌های شیمیایی مختلف فرآوری و تولید آن را با مشکلات متعددی همراه کرده‌است. در گذشته استخراج پالادیوم با حل کردن مواد دریافت شده از معدن در محلول تیزاب سلطانی<sup>۱</sup> و خنثی سازی محلول با اضافه کردن هیدروکسید سدیم به همراه سیانید جیوه انجام می‌شد. این عمل باعث ته‌نشین شدن آمونیوم کلرات پلاتینات و شکل گیری سیانید پالادیوم از محلول می‌شود. سیستمهای سیانیدی، کلریدی، آمونیاک و ... برای انحلال پالادیوم از ماده معدنی و قراضه‌های صنعتی پیشنهاد شده‌است (Park and Fray, 2009a). اما بازیابی پالادیم توسط اسید کلریدریک در حضور یک اکسیدکننده مناسب (اسیدنیتریک، آب اکسیژنه، گاز کلر و ...) از بازده بالایی برخوردار است (Tuncuk et al, 2012).

با وجود بازده بالای حلال‌های کلریدی، انحلال ناخالصی‌ها یکی از محدودیت‌های این روش شمرده می‌شود. برای تصفیه محلول جذب پالادیوم از روشهای کربن فعال (Molnár, 2011)، رزین‌های تعویض گر یونی (Gaita and Al Bazi, 1995) و استخراج حلالی استفاده شده‌است.

استخراج حلالی از روشهای ارزان و سریع برای تصفیه محلول‌های آبی است. معروفترین استخراج‌کننده‌های آلی برای پالادیوم فسفین‌سولفیدها (Katsutoshi and Baba, 1988)، سولفیدها (Al-Bazi et al, 1987)، فسفونیوم کلریدها (Cieszynska, 2011)، آمینها (Swain et al, 2010) و فسفات‌ها (Lee et al., 2010) می‌باشند. حلال تری‌بوتیل فسفات (TBP) از رایج‌ترین ترکیب موجود در این گروه می‌باشد. این ترکیب آلی با فرمول عمومی  $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_3PO$  با قیمت کم، انحلال ناچیزی در آب دارد. براساس گزارشهای انتشار یافته مکانیزم استخراج توسط تری‌بوتیل فسفات شامل پروتونه شدن مولکول توسط یون  $H^+$  یا  $H_3O^+$  بوده و پس از آن استخراج آنیونها موجود در محلول انجام می‌گیرد (Haghshenas et al., 2009).

لی و همکارانش (Lee et al., 2010) از حلال تری‌بوتیل فسفات (TBP) در کروزن برای استخراج پالادیوم و جداسازی آن از پلاتین، نیکل، آهن و مس استفاده کردند. براساس این تحقیق غلظت بسیار رقیق تری‌بوتیل فسفات (TBP) (۰/۰۰۵۴ مول بر لیتر) پالادیوم را از محلول حاصل از لیچینگ کاتالیست‌ها استخراج کردند. با توجه به نمودار مک‌کیب-تیلی ۱۵۰ میلی‌گرم پالادیوم در دومرحله با نسبت حجمی آلی به آبی (A/O) ۳/۷۵ استخراج می‌شود. نتایج گزارش شده قابل توجه بوده و صنایع تولید پالادیوم را به استفاده از تری‌بوتیل فسفات (TBP) برای

<sup>1</sup> Aqua Regia

تصفیه محلول ترغیب می کند. اما مشکل اصلی نامشخص بودن مکانیزم استخراج و تاثیر عوامل خارجی بر استخراج پالادیوم است.

در پژوهش حاضر استخراج پالادیوم در محلولی غازی از ناخالصی انجام شده و مکانیزم استخراج پالادیوم شناسایی شده و تاثیر غلظت اسید و نمکهای کلریدی در این سیستم بررسی خواهد شد. از نظر ترمودینامیکی کمپلکس کلریدی پایدار در محلول آبی شناسایی می شوند و توانایی تری بوتیل فسفات (TBP) برای استخراج هریک از آنها بررسی خواهد شد. به نظر می رسد نوع کمپلکس کلریدی تاثیر زیادی بر استخراج پالادیوم توسط تری بوتیل فسفات (TBP) دارد.

### مواد و روش تحقیق

در این پژوهش پالادیوم بصورت نمک  $PdCl_2$  محصول شرکت مرک (MERK) آلمان به محلول آبی اضافه شده است. حلال TBP استفاده شده دارای خلوص آزمایشگاهی محصول شرکت فلوکا (Fluka) می باشد. اسید کلریدریک و کروم استفاده شده در آزمایشها از تولیدکنندگان داخلی تامین شدند. اختلاط مواد توسط دستگاه همزن مکانیکی انجام شده و آنالیز نمونه ها برای تعیین غلظت پالادیوم توسط دستگاه جذب اتمی (AA 240) varian انجام گرفت. برای تعیین غلظت اسید در محلولها از تیتراژول سود  $0.1 \text{ mol/l}$  محصول شرکت مرک استفاده شد. رقیق کننده کروم قبل از انجام استخراج توسط حلال آلی، با اسید کلریدریک  $3 \text{ M}$  آمیخته شد. با این کار کروم شستشو شده و فازهای نامطلوبی که ممکن است در حین فرآیند شکل گیرد حذف می شوند. در مرحله بعد حلال آلی TBP با غلظتهای  $0.50$  تا  $0.5$  مول بر لیتر تهیه شده و با محلول کلریدی با غلظت  $160 \text{ mg/l}$  پالادیوم و غلظت اسید  $0.7$  تا  $0.07 \text{ mol/l}$  آمیخته شد. در این بررسی حجم های مساوی از محلول های آبی و آلی ( $20 \text{ cc}$ ) به مدت  $30$  دقیقه و در دمای محیط توسط یک دستگاه همزن مکانیکی همزده شدند تا به تعادل برسند. جدایش دو فاز توسط قیف دکانتور انجام شد و پس از جدایش برای تعیین درصد استخراج و ضریب توزیع یون فلزی در فاز آبی و فاز آلی، غلظت محلول های آبی توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز شد و غلظت پالادیوم در فاز آلی توسط موازنه جرم از فاز آبی قبل و بعد از استخراج بدست آمد.

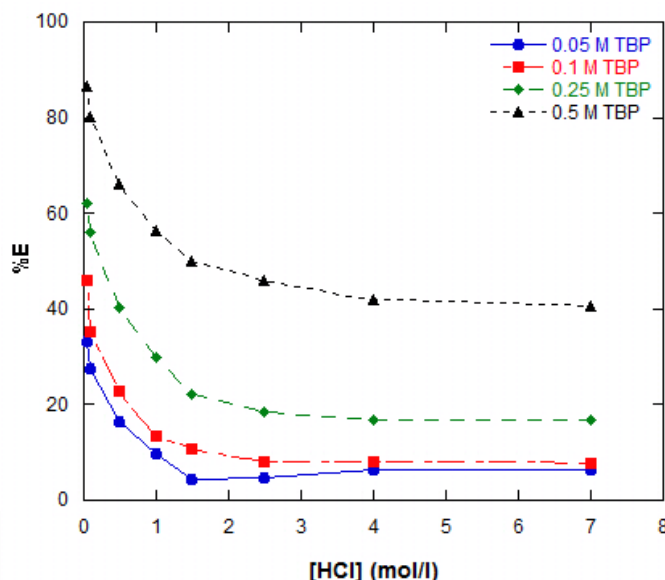
### نتایج و بحث

#### تاثیر غلظت اسید بر استخراج پالادیوم

درصد استخراج معیار مناسبی برای تعیین کارایی فرآیند است. این میزان بر طبق رابطه (1) در واکنشهای استخراج حلالی تعیین می گردد و برابر میزان پالادیوم استخراج شده از فاز آبی بر کل پالادیوم موجود در سیستم استخراج است.

$$\%E = \frac{[Pd]_{org}}{[Pd]_{aq}} \times 100 \quad (1)$$

برای تعیین تاثیر اسید بر روند استخراج پالادیوم آزمایشات در غلظتهای مختلف اسید و در غلظت ثابتی از حلال آلی تری بوتیل فسفات بررسی گردید. همانطور که در شکل ۱ مشخص گردید است، این تست در چهار غلظت متفاوت از حلال آلی و در غلظتهای مختلف اسید کلریدریک با غلظت اولیه  $150 \text{ mg/l}$  پالادیوم در فاز آبی انجام



شکل ۱: تاثیر غلظت اسید کلریدریک بر درصد استخراج پالادیوم در غلظتهای متفاوت تری بوتیل فسفات

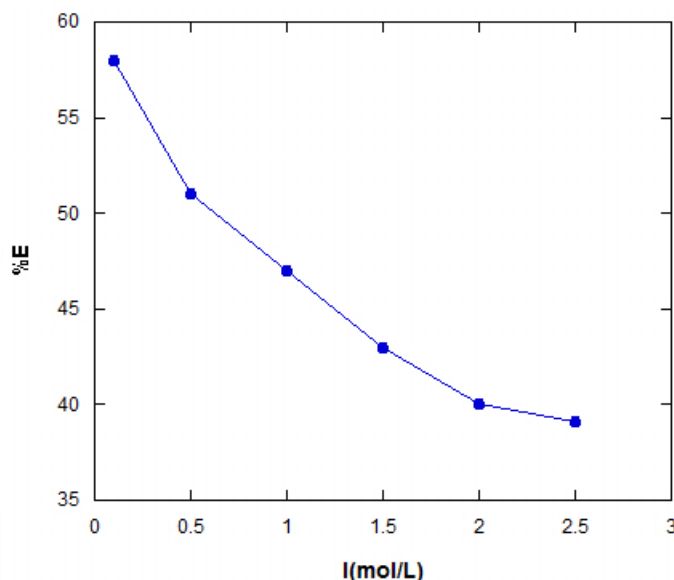
شد. همانطور که مشخص است افزایش غلظت اسید تاثیر مثبتی بر روند استخراج می گذارد. همانطور که در شکل ۱ دیده می شود، بطور مثال در غلظت ۰/۱ M HCl و ۰/۰۵ M TBP درصد استخراج در حدود ۳۸٪ می باشد که با افزایش غلظت اسید این میزان افزایش یافته و در ۲/۵ mol/l HCl به حدود ۸۰٪ افت می نماید. افزایش غلظت اسید تاثیر منفی بر استخراج پالادیوم دارد. به نظر می رسد در کنار افزایش غلظت یونهای کلر و هیدروژن موجب افزایش استحکام یونی محلول آبی می شود.

برای بررسی تاثیر استحکام یونی بر استخراج پالادیوم، نمک کلرید سدیم بر محلول اضافه شد. افزایش غلظت نمک موجب افزایش استحکام یونی محلول بر طبق رابطه (۲) می شود. با افزایش استحکام یونی میدان الکتریکی موجود در اطراف اجزای باردار افزایش می یابد. افزایش میدان موجب افزایش نیروی وارد بر ذرات باردار می شود. در این حالت امان تغییر کمپلکس های کلریدی و ظرفیت یون های پالادیوم. جود دارد. بنابراین تاثیر تغییر استحکام یونی بر درصد استخراج پالادیوم بررسی شد و نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

$$I = \sum_{n=1}^m \frac{1}{2} (m_n z_n^2) \quad (2)$$

همانطور که در شکل ۲ مشخص است، افزایش غلظت کلرید سدیم موجب افزایش استحکام یونی می شود. با افزایش استحکام یونی محلول درصد استخراج پالادیوم از ۵۸٪ به ۳۸٪ کاهش یافته است. تاثیر کلرید سدیم نسبت به اسید کلریدریک بر استخراج پالادیوم کمتر است اما نتایج شکل ۲ را می توان به تغییر کمپلکس کلریدی پالادیوم در اثر افزایش استحکام یونی محلول نسبت داد. بنابراین باید پایداری آنیونهای پالادیوم را در شرایط آزمایش بررسی شوند.



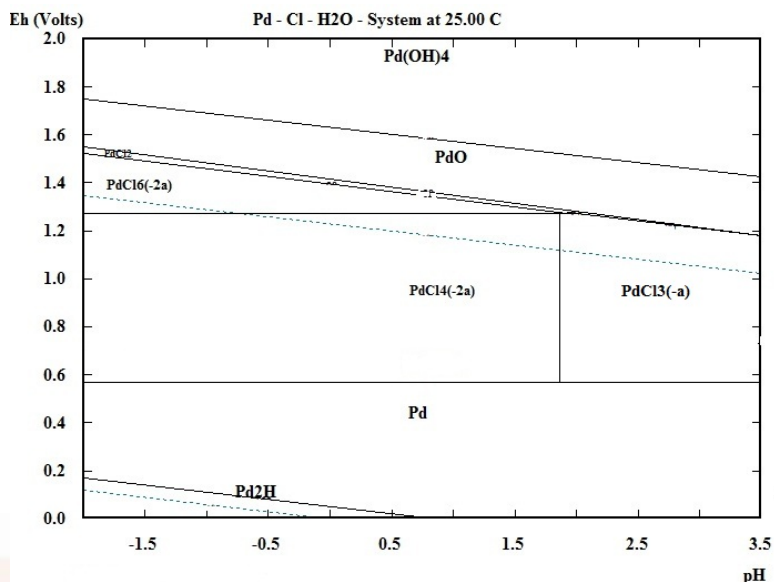


شکل ۲: تاثیر استجکام یونی محلول در ۰/۱ M HCl و ۰/۲۵ M TBP در ۱۵۰ mg/l پالادیوم

### بررسی پایداری کمپلکس‌های کلریدی پالادیوم

برای تعیین کمپلکس‌های فلزی در محلول آبی روش‌های آنالیز مختلفی پیشنهاد شده‌است. روش‌هایی همچون جذب نور مرئی/مادون قرمز، FTIR و ... برای تعیین کمپلکس فلزی استفاده شده‌اند. تحقیقات ما برای تعیین کمپلکس‌های کلریدی در محلول نشان می‌دهد، این روش‌ها در غلظت‌های نسبتاً بالاتر یون‌های فلزی کاربرد دارد. همچنین اطلاعات جامعی از طول موج جذب و شدت جذب کمپلکس‌های کلریدی پالادیوم ارائه نشده است. روش دیگری که توسط آن حضور کمپلکس‌های یونی را می‌توان پیش‌بینی نمود استفاده از اطلاعات و معادلات ترمودینامیکی استفاده نمود. تبدیل کمپلکس‌های کلریدی پالادیوم ( $\text{PdCl}_3^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-}$ ) یک استحالته هم‌فاز است. در استحالته‌های هم‌فاز معمولاً قوانین ترمودینامیک حکمفرما بوده و عوامل سینتیکی تاثیر ناچیزی بر سیستم دارند. بنابراین پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی در تعیین کمپلکس‌های فلزی در محلول قابل اطمینان هستند (Polotnyanko, 2013). دیاگرام‌های پوربه یکی از ابزار مفید برای تعیین فازهای پایدار براساس داده‌های ترمودینامیکی می‌باشند.

در پژوهش حاضر دیاگرام پوربه پالادیوم-کلر در محلول‌های اسیدی و غلظت ۱۵۰ mg/l پالادیوم رسم شده‌است (شکل ۳). همانطور که دیده می‌شود، پالادیوم در پتانسیل‌های کم پایدار می‌باشد. با افزایش پتانسیل کمپلکس آنیونی  $\text{PdCl}_3^-$  در pH بالاتر از ۱/۸ پایدار شده و با افزایش غلظت اسید کلریدریک کمپلکس‌های  $\text{PdCl}_4^{2-}$  پایدار خواهد شد.



شکل ۳: دیاگرام پوره برای سیستم Pd-Cl-H<sub>2</sub>O در 150 mg/l پالادیوم و 1 mol/l اسید کلریدریک

نتایج اندازه‌گیری پتانسیل محلول‌های آبی با غلظت‌های مختلف کلر نشان داد. با افزایش غلظت کلر از ۰/۱ mol/l به ۷ mol/l پتانسیل محلول از ۰/۵۵ V به ۰/۷ V افزایش یافته است. همچنین در این شرایط pH محلول آبی ۲/۷۳ به حدود ۰/۳۴- کاهش یافته است. بنابراین در غلظت‌ها کم یون کلر کمپلکس  $PdCl_3^-$  و در غلظت‌های بالاتر کلر کمپلکس‌های  $PdCl_4^{2-}$  پایدار هستند.

#### تأثیر تری‌بوتیل فسفات (TBP) بر استخراج پالادیوم

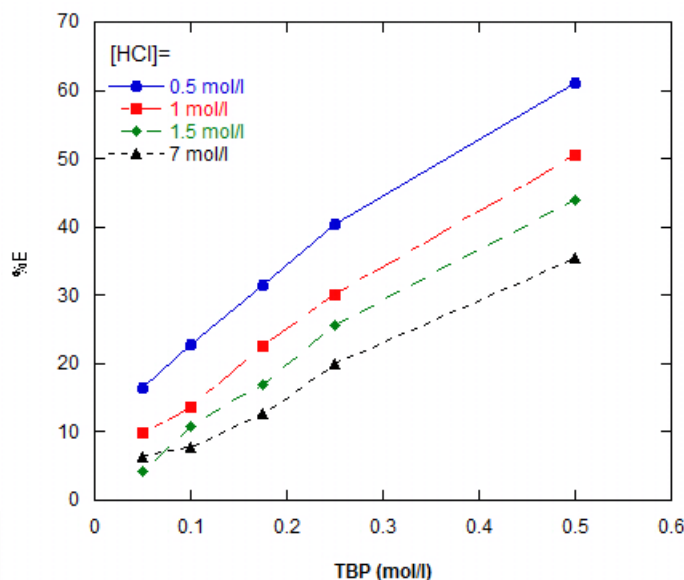
حلال آلی یکی از مهمترین عوامل استخراج پالادیوم از فاز آبی است. در شکل ۴ تأثیر غلظت حلال بر استخراج پالادیوم نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت، با افزایش غلظت حلال، راندمان استخراج پالادیوم تأثیر محسوسی یافته است. بنابراین برای ارائه واکنش استخراج، تری‌بوتیل فسفات را به عنوان واکنش‌گر اصلی برای جذب کمپلکس کلرید پالادیوم در نظر گرفته خواهد شد.

#### تعیین مکانیزم استخراج پالادیوم

همانطور که در شکل ۱ نیز نشان داده شده است افزایش غلظت آلی تأثیر مطلوبی بر استخراج داشته و میزان آن را افزایش می‌دهد. ضریب توزیع به نسبت غلظت پالادیوم در فاز آلی به غلظت پالادیوم در فاز آبی گفته می‌شود بصورت رابطه ۳ تعریف می‌گردد:

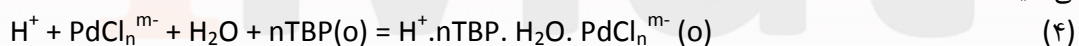
$$D = \frac{[PdCl_n^m]_{org}}{[PdCl_n^m]_{aq}} \quad (3)$$





شکل ۴: تاثیر غلظت حلال بر درصد استخراج ۱۵۰ mg/l پالادیوم در غلظت‌های متفاوت اسید کلریدریک

همچنین، بر اساس بررسی صورت گرفته واکنش استخراج پالادیوم از محلول کلریدی بصورت واکنش ۴ انجام می‌گیرد. در این سیستم تری‌بوتیل فسفات TBP ضمن جذب کمپلکس کلریدی پالادیوم هیدروژن و آب را نیز جذب می‌نماید.



واکنش بالا واکنشی تعادلی بوده و ثابت تعادل برای این واکنش بصورت رابطه ۵ تعریف می‌گردد.

$$K = \frac{[HPdCl_n^m] \cdot [nTBP \cdot H_2O]_{org}}{[H^+] [PdCl_n^m] [TBP]^n a_{H_2O}} \quad (5)$$

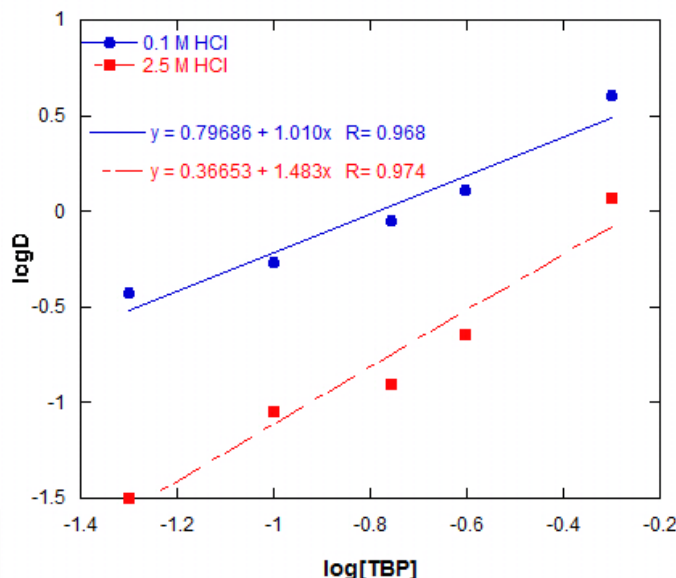
در رابطه ۵ ثابت تعادل با توجه به رابطه موجود برای ضریب توزیع به صورت رابطه ۶ بازنویسی می‌شود.

$$k = \frac{D}{[H^+] [TBP]^n a_{H_2O}} \quad (6)$$

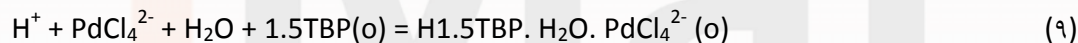
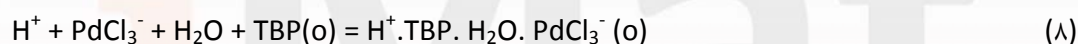
که با لگاریتم‌گیری از معادله می‌توان بصورت رابطه زیر بازنویسی نمود:

$$\log K = \log D - \log[H^+] - \log[H_2O] - n \log[TBP] \quad (7)$$

با فرض ثابت بودن pH و در نظر گرفتن اکتیویته آب خالص در محلول، با رسم نمودار  $\log D$  بر حسب  $\log[TBP]$  و اندازه‌گیری شیب نمودار عدد n را می‌توان بدست آورد. بر همین اساس نموداری در غلظت‌های مختلف اسید (0.1, 2.5 M HCl) رسم می‌شود. همانگونه که در شکل ۵ مشخص است، شیب نمودار در غلظت پایین اسید کلریدریک (0.1 M) برابر با ۱/۰۱ و در غلظت‌های بالاتر (2.5 M) برابر ۱/۴۸ می‌باشد. بنابراین عدد استخراج در غلظت‌های پایین اسید کلریدریک ۱ و در غلظت‌های بالا ۱/۵ تخمین زده می‌شود و رابطه ۴ به صورت رابطه ۸ و ۹ بازنویسی می‌گردد.



شکل ۵: logD بر حسب log[TBP] در غلظت های متفاوت



### نتیجه گیری

حلال آلی تری بوتیل فسفات TBP می تواند از محلول کلریدی پالادیوم را استخراج نماید. افزایش غلظت اسید کلریدریک محلول باعث کاهش درصد استخراج می شود. نمکهای کلریدی تاثیر منفی بر استخراج پالادیوم دارند. با افزایش غلظت یون کلر بترتیب کمپلکسهای  $\text{PdCl}_3^-$ ،  $\text{PdCl}_4^{2-}$  و  $\text{PdCl}_6^{2-}$  در محلول آبی پایدار می شوند. با افزایش غلظت حلال آلی TBP میزان استخراج پالادیوم افزایش می یابد. در غلظت پایین کلر به ازای استخراج هر یون پالادیوم ۱ مولکول TBP و در غلظتهای بالای کلر به ازای هر دو یون پالادیوم ۳ مولکول TBP کمپلکس آلی تشکیل می شود.

### مراجع:

- Al-Bazi, S., J., Preiser, H., "Solvent Extraction and Ion Exchange of palladium". Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.26, pp.1128-1136
- Baba, Y., Inoue, K., (1988). "The kinetics of solvent extraction of palladium(II) from acidic chloride media with sulfur-containing extractants". Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 27, No. 9, Pp. 1613-1620
- Cieszynska, A., Wisniewski, M., (2010). "Extraction of palladium(II) from chloride solutions with Cyphos® IL 101/toluene mixtures as novel extractant". Separation and Purification Technology, Vol. 73, No. 2, Pp. 202-207

- Haghshenas D. F., Darvishi, D., Etemad, S., Eivazi Hollagh, A. R., Keshavarz Alamdari, E., Salardini, A. A., (2009). "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
- Lee, J. Y., Raju, B, Kumar, B. N., Kumar, J. R., Park, H. K., Ramachandra, B., (2010). "Solvent extraction separation and recovery of palladium and platinum from chloride leach liquors of spent automobile catalyst". Separation and Purification Technology, Vol. 73, No. 2, Pages 213–218
- Molnár, A. (2011). "Efficient, Selective, and Recyclable Palladium Catalysts in Carbon–Carbon Coupling Reactions". Chem. Rev., Vol. 111, No3, Pp. 2251–2320
- Park, Y.J., Fray, D.J., (2009). "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards". Journal of Hazardous Materials, Vol 164, Pp. 1152–1158
- Polotnyanko, N. A., Khodakovskii, I. L., (2013). "Thermodynamic properties of compounds in the PdO–H<sub>2</sub>O system at 25°C". Geochem. Int. Vol. 51, No. 11, Pp. 912–919.
- Romulus, G., Al-Bazi, S. J. (1995). "An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters". Talanta, Vol. 42, No 2, Pp. 249–255
- Swain, B., Jeong, J., Kim, S. K., Lee, J. C., (2010). "Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300". Hydrometallurgy, Vol. 104, No. 1, Pp. 1–77
- Tuncuk, C., Stazi, V. , Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H. (2012). "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling". Minerals Engineering, Vol 25, Pp. 28–37