J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 45, pp. 28-32, 2008

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ٤٥، صفحات ٣٢-٢٨، ١٣٨٧

Short Paper
مقاله کوتاه

جداسازی یون‌های آهن (III) از محلول فروشویی اسیدی سنگ‌های متاسوماتیت ساغند با استفاده از رزین‌های آنیونی

صدیقه چراغ‌پور[1]، سعید علمدار میلانی*[2]، مهدی سالاری‌راد[1]، محمد کیائی[3]

۱- دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، تهران-ایران
۲- گروه پژوهشی شیمی، پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۳۶-۱۴۸۹۳، تهران ـ ایران
۳- مرکز کانه‌آرایی، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران- ایران

چکیده: با توجه به وجود یون‌های آهن در محلول‌های فروشویی مواد معدنی، به ویژه در محلول فروشویی کانسنگ اورانیوم ساغند، همچنین با توجه به غلظت نسبتاً کم این یون‌ها در محلول‌های رقیق‌شده، لزوم حذف یون‌های آهن به روش تبادل یونی آشکار می‌گردد. محلول فروشویی کلریدی، حاصل فرایند انحلال کانسنگ اورانیوم به وسیله کلریدریک اسید بوده و حاوی یون‌های آهن (III) می‌باشد. برای جداسازی این یون‌ها و خالص‌سازی محلول اصلی به منظور فراوری بهتر عناصر نادر خاکی، اورانیوم و توریوم ابتدا آزمایش‌ها بر روی محلول ساختگی انجام گرفت؛ بدین منظور از رزین‌های آنیونی استفاده شد. توانایی چند رزین بررسی و مشخص شد درصد جذب یون‌های آهن از محلول کلریدی به عواملی مانند غلظت اسید، نوع رزین و اندازه ذرات رزین وابسته است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که رزین Dowex 1X4 با دانه‌بندی ۲۰۰-۴۰۰ مش بهترین بازیابی (۹۱٪ جذب) را در جذب یون‌های آهن دارد. رزین انتخابی روی محلول فروشویی کانسنگ اورانیوم نیز آزمایش شد. میزان جذب آهن از این محلول، ۷۹٪ بود که با توجه به وجود یون‌های مختلف دیگر در محلول فروشویی، قابل قبول می‌باشد.

***واژه‌های کلیدی:* جذب سطحی، رزین‌های آنیونی، DOWEX، یون‌های آهن(III)، ساغند**

Separation of Fe (III) Ions from Acidic Leach Liquor of Metasummatite Saghand Ore by Anion Exchange Resins

S. Cheraghpour[1], S.A. Milani*[2], M. Salari[1], M. Kiaee[3]
1- Department of Mining and Metallurgy Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran - Iran
2- Chemistry Research Group, Nuclear Science Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 14893-836, Tehran – Iran
3- Ore Processing Center, AEOI, P.O. Box: 14155-1339, Tehran - Iran

Abstract: Ferric ions in dilute acidic leach liquor of uranium ore of Saghand were separated by anion exchange resins. In this research, a simulated solution similar to the actual leach liquor of Saghand was prepared. The simulated solution which was containing chloride and ferric ions, rare earth elements, and some other impurities was treated by different types of Dowex anion exchange resins for ferric ions removal. It appeared that hydrochloric acidic concentration, resin types and particle sizes have a great impact on ferric ions adsorption. Dowex 1X4 (200-400 mesh) has the best adsorption of 91% in simulated solution and 79% in actual leach liquor of uranium ore of Saghand respectively.

***Keywords:* Adsorption, Anionic Resins, Dowex, Fe (III) Ions, Saghand**

*email: salamdar@aeoi.org.ir
تاریخ دریافت مقاله: ۸۶/۲/۲ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۶/۱۱/۱۷

۱- مقدمه

کنترل و دفع آهن مسأله مهمی در صنایع معدن‌کاری و متالورژی است. استخراج Fe(III) از محلول فرایندها و فاضلاب‌ها با استفاده از استخراج حلالی یا تبادل یونی به عنوان راهی برای بازیابی متعاقب فلزات ارزشمند بررسی شده است. بطور مطلوب Fe(III) استخراج شده باید به یک ترکیب متراکم و مناسب، محصولی قابل فروش مانند هماتیت یا آهن الکترولیتی، یا محلول‌های سولفات فریک تغلیظ شده برای تصفیه آب تغییر یابد [۱].

به دلیل وجود یون‌های Fe(III) در محلول‌های حاصل از فروشویی کانسنگ اورانیوم، این یون‌ها باید به نحوی از محلول حذف شوند. اگر غلظت یون‌های Fe(III) در محلول‌های فروشویی زیاد باشد معمولاً از روش استخراج حلالی به منظور جداسازی این یون‌ها استفاده می‌شود و اگر غلظت این یون‌ها کمتر باشد از روش تبادل یونی استفاده می‌شود [۲]. فرایند تبادل یونی فرایندی است که در آن یک فاز جامد و یک فاز مایع به مبادله یون‌ها مابین یکدیگر می‌پردازند. طی مرحله شویش یون‌ها از فاز جامد جدا شده و وارد محلول می‌شوند. وقتی بیش از یک آنیون یا کاتیون در محلول وجود دارد چنانچه انتخاب یون مشخصی در این عملیات رخ دهد، فرایند تبادل یونی در واقع جداسازی تبادل یونی محسوب می‌شود [۳].

در کار پژوهشی دیگری میزان جذب عناصر دو ظرفیتی منگنز، آهن، کبالت، مس، نیکل و روی در محلول هیدروکلریک اسید بررسی شده است. قابلیت جذب این عناصر با تغییر غلظت هیدروکلریک اسید تغییر می‌کند. با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید به ترتیب برای روی، مس، کبالت، آهن و منگنز جذب قابل توجهی اتفاق می‌افتد، در حالی که میزان جذب نیکل حتی در هیدروکلریک اسید غلیظ ناچیز است. به نظر می‌رسد با کاهش غلظت اسید از پایداری کمپلکس‌های کلریدی این عناصر دو ظرفیتی کاسته می‌شود [۴].

در این کار پژوهشی از رزین‌های آنیونی به منظور حذف یون‌های آهن از محلول فروشویی کانسنگ اورانیوم ساغند استفاده شده است. مطالعه رفتار تبادل آنیونی یون‌های فلزی در محلول‌های کلریدی و فلوریدی نشان می‌دهد که Fe(III) ممکن است به گونه‌ای مؤثر از محلول‌های هیدروکلریک اسید نسبتاً غلیظ جذب شود. دلیل جذب احتمالاً مربوط به تشکیل کمپلکس یا کمپلکس‌های آنیونی آهن با قابلیت جذب بالا، مانند $FeCl_4^-$، می‌باشد. جذبی که با افزایش غلظت هیدروکلریک اسید و در نتیجه غلظت یون کلرید، افزایش می‌یابد. به دلیل این قابلیت جذب بالا، آهن ممکن است به آسانی از دیگر یون‌های فلزی که کمپلکس‌های با بار منفی تشکیل نمی‌دهند، مانند فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و غیره جدا شود [۵].

۲- مواد و روش کار

رزین‌های مورد استفاده در این کار پژوهشی (Dowex 1X8، Dowex 1X4 و Dowex 1X16) از شرکت Fluka بوده و از نوع آنیونی بازی قوی هستند. رزین‌ها پس از چندین ساعت آب‌پوشی، پی‌درپی با آب یون‌زدا شده شسته شده سپس مورد استفاده قرار گرفتند. از دو روش ناپیوسته[1] و ستونی برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد. آزمایش‌های ناپیوسته در تکاننده دایره‌ای با استفاده از یک گرم رزین خشک و ۵۰ میلی‌لیتر محلول فریک کلرید شامل ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر Fe(III) انجام گرفتند. آزمایش‌های نفوذی در بستر ثابت ستون‌های شیشه‌ای حاوی تقریباً همان مقدار از یون‌های آهن و رزین انجام گرفتند. در آزمایش‌هایی از این نوع، نمونه‌های اولیه و خروجی ستون به منظور تعیین غلظت یون Fe(III) مورد تجزیه قرار گرفتند. رزین باردار شده با شستشو به وسیله محلول ۰/۵مولار NH_4Cl تخلیه شد. محلول‌های ساختگی حاوی Fe(III) با حل کردن مقدار مشخصی Fe_2O_3 در مولاریته مشخصی از هیدروکلریک اسید تهیه شد. غلظت Fe(III) و دیگر فلزات در محلول‌های آبی رقیق شده توسط زوج القائی پلاسما (ICP) تعیین شد. همچنین به منظور بررسی اثر دیگر کاتیون‌های مزاحم موجود در محلول بر میزان جذب آهن، محلول‌های حاوی منیزیوم و کلسیوم به ترتیب با انحلال عوامل $MgCl_2.2H_2O$ و $CaCl_2.7H_2O$ تهیه شد. برای بررسی کارآیی رزین انتخابی برای جذب و جداسازی یون‌های Fe(III) از محلول فروشویی اسید کلریدریکی سنگ‌های متاسوماتیت ساغند، از محلولی که برای کار پژوهشی دیگری تهیه شده بود، استفاده شد. نتایج تجزیه این محلول در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- نتایج تجزیه نمونه‌ای از محلول فروشویی اسید کلریدریکی کانسنگ اورانیوم ساغند.

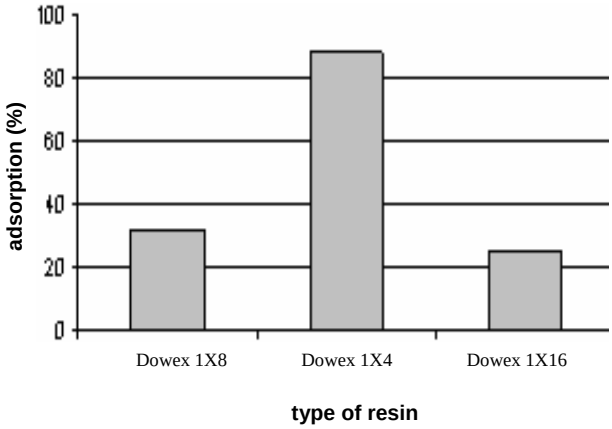
عناصر	Fe	Mg	Ca	Al	Y	La	Ce	U
غلظت(ppm)	۹۹۸	۵۴۷	۳۹۶	۶۷۵	۳۰۴	۲۸۶	۲۶۷	۱۴۳

۳- بحث و بررسی نتایج

جذب آهن به عنوان یکی از عناصر مزاحم در محلول فروشویی کانسنگ اورانیوم ساغند به وسیله رزین آنیونی در این کار پژوهشی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته انجام شدند. محلول حاوی آهن با انحلال $FeCl_3$ با غلظتی نزدیک به غلظت آهن در محلول فروشویی اسید کلریدریکی، تهیه شد. با انجام دادن آزمایش‌های متفاوت، شرایط بهینه و رزین مناسب برای رسیدن به بالاترین ضریب توزیع و درصد جذب Fe(III) به دست آمد. سپس یون‌هایی از قبیل آلومینیوم، کلسیوم، منیزیوم نیز به محلول ساخته‌شده، اضافه شد. نتایج آزمایش نشان داد که این یون‌ها عملاً از محلول‌های اسیدی قوی قابل جذب نیستند و رزین انتخاب شده برای جذب یون‌های آهن به صورت انتخابی عمل می‌کند. در نهایت نتایج بهینه به دست آمده از محلول ساخته شده، به محلول فروشویی نمونه معدنی ساغند تعمیم داده شدند. در ادامه کار، نتایج حاصل با نتایج محلول ساخته شده، مورد مقایسه و بحث قرار خواهند گرفت.

۳-۱ تأثیر نوع رزین بر جذب Fe(III)

برای آزمایش ناپیوسته، ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول ۸ مولار HCl از Fe(III) تهیه شد، مقدار ۱gr رزین شسته و خشک شده به ۵۰ میلی‌لیتر از محلول که غلظت Fe(III) آن ۷۱۰ میلی‌گرم بر لیتر بود، افزوده و در تکاننده گذاشته شد. مدت تماس محلول با رزین یک ساعت در نظر گرفته شد (مدت تماس بهینه). همه آزمایش‌ها در شرایط دمای محیط (دمای فرایند فروشویی کانسنگ اورانیوم) انجام گرفت. با توجه به شرایط نسبتاً یکسان، تأثیر چند رزین بررسی شد. رزین‌های Dowex 1X4، Dowex 1X8 و Dowex 1X16 با دانه‌بندی مشابه مورد استفاده قرار گرفت. بطوری که قبلاً بیان شد به دلیل کلریدی بودن محلول آهن تهیه شده، همه رزین‌ها از نوع آنیونی انتخاب شدند. درصد جذب آهن و انواع رزین‌های استفاده شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



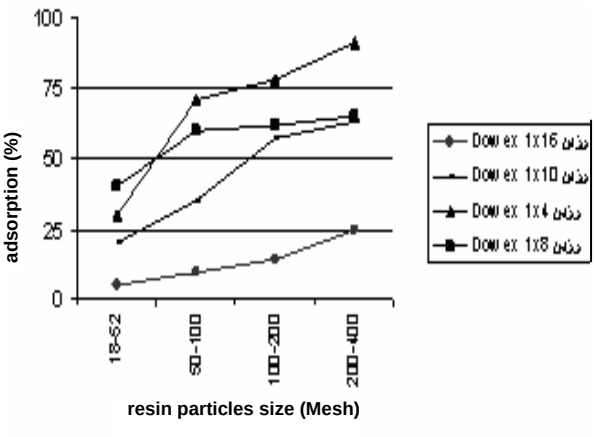
شکل ۱- درصد جذب آهن با سه رزین متفاوت.

بطوری که در شکل ۱ دیده می‌شود بیشترین میزان جذب آهن با رزین Dowex 1X4 حاصل می‌شود که برابر ۸۸٪ است. این در حالی است که میزان جذب آهن با دیگر رزین‌ها، مانند Dowex 1X8 و Dowex 1X16، به ترتیب، برابر ۳۲ ٪ و ۲۵٪، است که در مقایسه با رزین Dowex 1X4 چندان قابل توجه نیست.

۳-۲ تأثیر اندازه دانه‌بندی رزین بر میزان جذب یون Fe(III)

برای بررسی تأثیر اندازه دانه بندی رزین Dowex 1X4 بر جذب یون Fe(III) اندازه‌های مختلف از این رزین، (۵۰–۱۰۰)، (۱۰۰–۲۰۰)، (۲۰۰–۴۰۰) مش، در شرایط یکسان با توجه به تأثیر نوع رزین، مورد توجه قرار گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.

بطوری که در شکل ۲ مشاهده می‌شود درصد جذب یون آهن با افزایش مش رزین، یعنی با ریزتر شدن ذرات رزین افزایش می‌یابد. میزان جذب برای رزین Dowex 1X4 با دانه‌بندی ۵۰–۱۰۰ مش، ۷۱٪، با دانه‌بندی ۱۰۰–۲۰۰ مش، ۷۸٪ و با دانه‌بندی ۲۰۰–۴۰۰ مش درصد جذب ۹۰٪ به دست آمد. بنابراین رزین Dowex 1X4 با دانه‌بندی ۲۰۰–۴۰۰ مش، به دلیل سطح مخصوص بیشتر، برای جذب یون‌های Fe(III) از محلول کلریدی مناسب تشخیص داده شد.



شکل ۲- تأثیر اندازه دانه‌بندی رزین Dowex 1X4 بر درصد استخراج یون‌های آهن (III).

۳-۳ تأثیر غلظت اسید کلریدریک (یون کلرید) بر میزان جذب یون‌های Fe(III)

به منظور بررسی اثر غلظت یون کلرید بر میزان جذب یون‌های Fe(III)، محلول‌های کلریدی با غلظت‌های ۰/۵ تا ۹ مولار تهیه شد. نتایج حاصل از جذب آهن از این محلول‌ها در شرایط آزمایش‌های قبل، در جدول ۲ نشان داده شده است.

اثر مثبت افزایش غلظت یون کلرید بر میزان جذب Fe(III) در شکل ۳ نیز نشان داده شده است. این افزایش به دلیل تشکیل کمپلکس آهن، $FeCl_4^-$، با قابلیت جذب بالا می‌باشد .

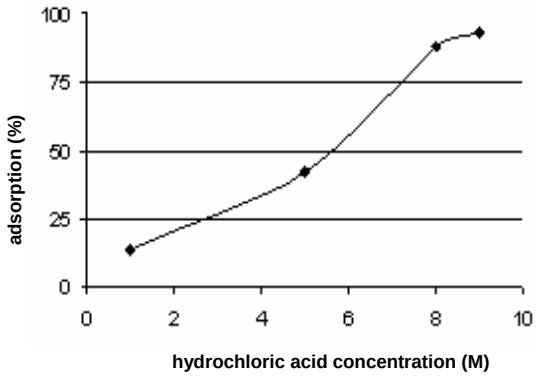
با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون کلرید (کلریدریک اسید) به میزان ۱ مول، درصد جذب ۴٪ افزایش می‌یابد.

۴-۳ بررسی انتخابی بودن رزین Dowex 1X4 برای Fe(III)

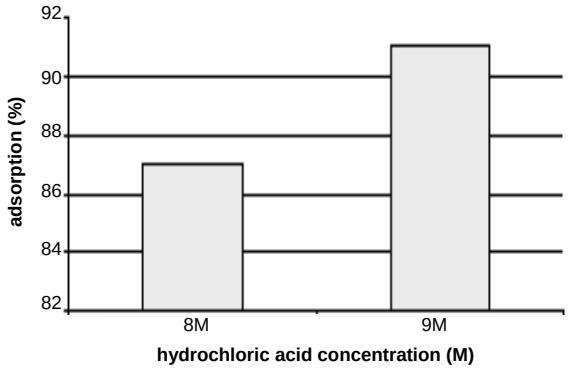
اثر رزین‌های مختلف بر یون‌های مختلف متفاوت می‌باشد و این تفاوت به عوامل مختلفی بستگی دارد. رزین تبادل آنیونی Dowex 1X4 برای یون‌های Fe^{+3} قابلیت جذب خوبی را نشان داد، در حالی که کاتیون‌های دیگر مانند Ca^{2+}، Mg^{2+} و Al^{3+} که در محلول فروشویی اسیدی کانسنگ اورانیوم ساغند به عنوان عناصر مزاحم وجود دارند، عملاً در محیط‌های کلریدی قوی قابل جذب نیستند. دلیل این امر تشکیل کمپلکس آنیونی $FeCl_4^-$ است که باعث افزایش جذب یون‌های Fe(III) روی رزین تبادل آنیونی Dowex 1X4 می‌شود. در حالی که کاتیون‌های Ca^{2+}، Al^{3+} و Mg^{2+} به دلیل عدم تشکیل کمپلکس آنیونی، یا جذب رزین آنیونی نمی‌شوند و یا میزان جذب آن‌ها بسیار ناچیز است [۵]. در محلول حاوی همه کاتیون‌های فوق، با رزین تبادل آنیونی قوی Dowex 1X4 می‌توان یون‌های Fe(III) را به طور انتخابی از محلول جدا کرد. در آزمایش ناپیوسته، در مدت یک ساعت تماس رزین با محلول، هر ده دقیقه از محلول نمونه گرفته و تجزیه و تحلیل شد. نتایج این آزمایش که درآن غلظت عناصر برحسب ppm می‌باشد، در جدول ۳ ارایه شده است.

جدول ۲- ضریب توزیع و درصد جذب یون Fe(III) در غلظت‌های متفاوت اسیدکلریدریک (یون کلرید).

غلظت محلول (مولار)	درصد جذب	K_D
۰/۵	۱۵	۷٫۳
۲	۲۸	۱۹٫۶
۴	۵۳	۴۷٫۸
۶	۷۴	۲۶۰٫۴
۸	۸۹	۸۷۲
۹	۹۲	۱۱۵۰



شکل ۳- اثر غلظت یون کلرید بر جذب یون‌های Fe(III).



شکل ۴- مقایسه درصد جذب Fe(III) در محلول‌های ۸ و ۹ مولار یون کلرید (کلریدریک اسید).

جدول ۳- میزان جذب Fe(III) و کاتیون‌های دیگر از محلول اسید کلریدریکی با استفاده از رزین Dowex 1X4.

زمان (دقیقه)	محلول (۲۵۰ میلی‌لیتر)			
	Al	Mg	Ca	Fe(III)
۰	۴۴۷	۵۰۲	۴۶۷	۱۰۳۴
۱۰	۴۴۶	۴۹۸	۴۵۹	۵۶۴
۲۰	۴۴۷	۵۰۱	۴۶۱	۳۵۶
۳۰	۴۴۸	۵۰۲	۴۵۷	۲۲۵
۶۰	۴۴۸	۵۰۰	۴۵۷	۱۰۲

اثر رزین انتخابی بر جذب Fe(III) در محلول فروشویی کلریدریکی کانسنگ اورانیوم ساغند نیز بررسی شد که درصد جذب ۹۱٪ به دست آمد در حالی که برای دیگر عناصر موجود با توجه به نتایج جدول ۳ یا جذبی مشاهده نمی‌شود یا میزان آن بسیار ناچیز است.

۳-۵ جذب ستونی Fe(III) و شستشوی آن

برای انجام آزمایش ستونی، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۹ مولار HCl که حاوی ۹۲۸ میلی‌گرم بر لیتر یون Fe(III) بود وارد ستون شیشه‌ای محتوی ۱ گرم رزین شد. نرخ جریان و زمان تماس، به ترتیب، ۲۵ BV/h و یک ساعت (مانند آزمایش‌های ناپیوسته) در نظر گرفته شد. با تجزیه محلول عبوری میزان جذب آهن، ۹۷٪ به دست آمد. شستشوی رزین باردار شده توسط محلول ۰/۵مولار HCl به راحتی انجام گرفت. هر دو آزمایش در دمای محیط انجام شد.

۳-۶ انجام آزمایش ستونی بر روی محلول فروشویی کلریدی ساغند

نتایج تجزیه نمونه‌ای از محلول فروشویی اسید کلریدریکی کانسنگ اورانیوم ساغند استفاده شده در این کار پژوهشی در جدول ۱ نشان داده شده است. ۵۰ میلی‌لیتر از این محلول که حاوی ۹۹۸ میلی‌گرم بر لیتر یون Fe(III) بود از ستون شیشه‌ای حاوی ۱ گرم رزین عبور داده شد. نرخ جریان و زمان تماس مانند آزمایش ستونی انجام شده بر روی محلول ساخته شده، به ترتیب، ۲۵ BV/h و یک ساعت در نظر گرفته شد. با تجزیه محلول عبوری میزان جذب آهن برابر ۷۹٪ به دست آمد. این میزان جذب آهن از محلول فروشویی کانسنگ اورانیوم ساغند که محتوی عناصر زیادی از جمله آلومینیوم، کلسیوم، منیزیوم، است؛ به دلیل غلظت زیاد یون‌های آهن و همچنین تأثیر نامطلوب آن بر جذب عناصر ارزشمندی چون اورانیوم، توریوم و عناصر نادر خاکی، بسیار مناسب بوده و انتخابی بودن رزین Dowex 1X4 برای جذب یون‌های Fe(III) از محلول فروشویی کلریدی را تأیید می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، اثر نوع رزین‌های تبادل آنیونی بر میزان جذب Fe(III) مورد مطالعه تجربی قرار گرفت و نشان داد که رزین آنیونی بازی قوی Dowex 1X4 برای جذب Fe(III) مناسب است. از طرف دیگر نشان داده شد که با افزایش غلظت یون کلرید در محلول‌های حاوی یون‌های Fe(III) میزان جذب افزایش می‌یابد و دانه‌بندی رزین یک عامل مؤثر در جذب Fe(III) است، به این معنی که رزین با مش بیشتر یعنی دانه‌بندی ریزتر درصد جذب بالاتری را نشان می‌دهد.

علاوه بر این نشان داده شد که رزین Dowex 1X4 در محلول‌های حاوی کاتیون‌های Mg^{2+}، Al^{3+}، Ca^{2+} و Fe^{3+} به صورت انتخابی عمل می‌کند که این، جداسازی آهن از محلول‌های حاوی این یون‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد.

پی‌نوشت:

۱- Batch

References:

1. P.A. Riveros, "The extraction of Fe(III) using cation-exchange carboxcylic resins", Hydrometallurgy, **72**, pp. 279-290 (2004).
2. فتحی حبشی، عبداللهی، م. شفایی، ضیاءالدین، "هیدرومتالورژی،" انتشارات دانشگاه شاهرود (۱۳۸۰).
3. C.K. Gupta, "Extractive metallurgy of rare earths," CRC Press, PP. 22-25 (2005).
4. P. Pohl, B. Prusisz, "Pre-concentration of Cd, Co, Cu, Ni and Zn using different off-line ion exchange procedures followed by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection", Analytica Chimica Acta, **502** (2004).
5. T. Kekesi, K. Mimura, M. Isshiki, "Ultra-high purification of iron by anion exchange in hydrochloric acid solutions," Hydrometallurgy, **63** (2002).