



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

دوره چهل وهفت، شماره ۱، تابستان ۱۳۹۴، صفحه ۱۰۹ تا ۱۱۷
Vol. 47, No. 1, Summer 2015, pp. 109-117



نشریه علمی - پژوهشی امیرکبیر (مهندسی عمران و محیط زیست)
Amirkabir Journal of Science & Research (Civil & Environmental Engineering)
(AJSR - CEE)

استحصال مس از محلول‌های آبی توسط حلال‌های آلی TBP و D2EHPA در محیط بافری

زهرا افضل^۱، مهدی ایران‌نژاد^{۲*}، امیررضا آزادمهر^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

(دریافت ۱۳۹۰/۸/۲۶، پذیرش ۱۳۹۳/۹/۲۹)

چکیده

افزایش روز افزون استفاده از مس و آلیاژهای آن با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این فلز در صنایع الکترونیک و متالورژیکی، آلیاژهای فولادی و سایر کاربردها، سبب توجه ویژه به استحصال این عنصر از کانه‌های با عیار پایین مس، با استفاده از روش‌های هیدرومتالورژی گردیده است. در این تحقیق به منظور تعیین شرایط بهینه‌ی فرایند استخراج حلالی مس از منابع اکسیدی آن، پارامترهای موثر بر استخراج مس از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله پارامترهای موثر بر استخراج، تاثیر هم‌افزایی حلال‌های آلی تری بوتیل فسفات (TBP)، متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) و دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) است. انجام فرایند استخراج حلالی، در غلظت ۱۵ درصد D2EHPA رقیق شده در کروزن و نسبت حلال‌های آلی TBP:MIBK برابر با ۷:۳، در یک محیط بافری که به وسیله ۱ میلی‌مول استات سدیم، در نسبت فازی A:O برابر با ۱:۱ و در pH=5 ایجاد گردیده است، قابلیت استحصال بیش از ۹۹ درصد مس توسط حلال‌های آلی را سبب می‌گردد.

کلمات کلیدی

مس، استخراج حلالی، تری بوتیل فسفات (TBP)، دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)، متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK)، استات سدیم.

* نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email:iranajad@aut.ac.ir

۱- مقدمه

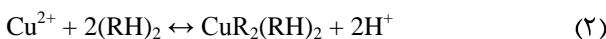
pH اولیه‌ی ۴/۴۴ و غلظت ۰/۱۸ مولار یون‌های استات، بیشترین ضریب توزیع مشاهده می‌گردد.

مطالعات قبلی نشان می‌دهند که افزودن لیگاندهای آنیونی خاص به محلول‌های آبی حاوی یون‌های فلزی، نظیر یون‌های استات، کارایی استخراج را به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد. در این روش نقش یون استات در ساختار کمپلکس حلال در هگزان با استفاده از طیف جذبی مادون قرمز، کمپلکس‌های فلزی- آلی مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. این نتایج نشان می‌دهد که یون‌های استات در ساختار کمپلکسی شرکت نمی‌کنند ولی به عنوان یک عامل بافری در محلول عمل می‌کنند که همین موضوع سبب بهبود کارایی استخراج مس می‌گردد [۱۹].

وانگ تائو و یوکیو ناگاؤسا [۱۴] مطالعاتی در رابطه با استخراج مس از محلول‌های آبی توسط D2MNPA در برخی رقیق‌کننده‌ها نظیر دودکان، تولوئن و اکتانول انجام دادند. مشاهدات آنها نشان داد که انواع کمپلکس‌های مس استخراج شده شامل: CuA2.2HA در دودکان، CuA2.3HA در تولوئن و CuA2 در اکتانول، توسط حلال آلی مذکور تشکیل می‌گردد. در بررسی‌های بیشتر، این محققین نتایج آزمایش‌هایشان را با حلال آلی D2EHPA تحت همان شرایط مقایسه کردند و دریافتند که D2MNPA نسبت به D2EHPA در رقیق‌کننده‌های مذکور، از کارایی بیشتری برخوردار است.

نتایج ارائه شده در مقالات فوق همگی بیانگر قابلیت استخراج مناسب مس توسط حلال‌های ذکر شده می‌باشد. مکانیزم عملکرد بیشتر حلال‌های آلی و به‌طور کلی روش استخراج حلالی، اکثراً شبیه به هم بوده و از قانون یکسانی پیروی می‌کند [۷].

معادله مکانیزم استخراج و شستشو برای سیستم CuSO4/D2EHPA در رقیق‌کننده‌ی آلیفاتیک به صورت معادلات (۲) و (۳) می‌باشد.



که RH عامل آلی بوده و به‌وسیله‌ی یون H^+ ، مولکول آلی- فلزی CuR_2 را می‌سازد. در این معادلات R بنیان الکیل و به فرمول $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ می‌باشد. همچنین پیش‌بینی می‌شود در دو واکنش فوق، دو کمپلکس مس در فاز آلی تشکیل می‌شود و

استخراج با حلال آلی^۱ یک فرآیند شیمیایی است که در آن یون فلز در فاز محلول آبی با یک ترکیب آلی برهم‌کنش داده و یک ترکیب آلی- فلزی تشکیل می‌دهد. بنابراین فلز، فاز آبی را ترک کرده و به فاز آلی منتقل می‌شود. مکانیزم استخراج حلالی، وابسته به خواص فیزیکی و شیمیایی یون‌های فلزی موجود در محلول است. استخراج‌کننده‌ها انواع مختلفی دارند و به‌طور کلی در محیط‌های اسیدی و بازی خاصیت کی‌لیت-کنندگی از خود نشان می‌دهند. در ترمودینامیک استخراج حلالی، ضریب توزیع نشان‌دهنده‌ی توزیع یک ماده در دو فاز آبی و آلی است و به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود:

$$D = \frac{\sum [\text{M}]_{\text{Org}}}{\sum [\text{M}]_{\text{Aqu}}} \quad (۱)$$

به عبارت دیگر، ضریب توزیع نشان‌دهنده‌ی میزان انتقال ماده‌ی M از فاز آبی به فاز آلی است [۳].

محققین در سال‌های اخیر روش استخراج حلالی را برای استحصال فلز مس از محلول‌های آبی در موارد زیادی مطالعه کرده و به‌کار برده‌اند که به برخی از یافته‌های این روش اشاره می‌شود:

در سال ۲۰۱۳، جین مینگ لو [۹] به‌منظور توسعه‌ی یک فرآیند جدید برای بازیابی مس از کالکوپیریت از محلول‌های کلردی، از حلال‌های LIX84-I، LIX612N-LV، XI-04003 و LIX984N در فرآیند استخراج حلالی استفاده کرد و با بررسی pH و نسبت A:O و ناخالصی‌های موجود در محلول، شرایط بهینه استخراج را بدست آورد.

در سال ۲۰۰۸، فؤاد [۵] از ترکیب دو حلال آلی Cyanex301 و Lix984N برای استخراج مس استفاده کرد. در این روش نسبت ترکیبی حلال‌های آلی ۱:۱ بوده و نتایج نشان داد که مخلوط دو حلال کارایی بیشتری نسبت به هریک از حلال‌ها به‌طور جداگانه در محلول‌های اسیدی دارد. همچنین با افزایش غلظت مس در خوراک، ضریب توزیع کاهش می‌یابد. استوکیومتری کمپلکس استخراج شده، نشان می‌داد که کمپلکس CuRL_2H در این روش تشکیل می‌شود.

طبق گزارش رن و همکارانش در چین [۱۵]، از D2EHPA حل شده در کروزن برای استخراج مس از محلول آبی استات بافر استفاده شده است. آنها نشان دادند که یون‌های استات می‌توانند کارایی استخراج را به‌طور موثری افزایش دهند و در

جدول (۱): مقایسه ی برخی ویژگی های حلال های مورد استفاده

ترکیب	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (gr.mole ⁻¹)	دانسیته (kg.lit ⁻¹)
D2EHPA	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	۳۲۲/۴۳	۱/۰۶
TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	۲۶۶/۳۲	۰/۹۷۶

۲-۲- دستگاه ها

غلظت مس موجود در فاز آبی پس از انجام فرایند استخراج حلالی، به وسیله ی دستگاه جذب اتمی مدل Unicam 939 تعیین گردیده و اندازه گیری pH، توسط دستگاه pH متر دیجیتالی، مدل MTT65 شیمی فن انجام گرفته است.

۳-۲- روش تحقیق

در این مطالعه، توانایی حلال های آلی TBP، D2EHPA و MIBK در استخراج مس از فاز آبی مورد بررسی قرار گرفته است. غلظت TBP در رقیق کننده کروزن، ۱/۲ مولار در نظر گرفته شد و در کنار آن حلال آلی MIBK، به صورت خالص استفاده شد. با طراحی آزمایش هایی، درصد بهینه غلظت D2EHPA تعیین گردید. غلظت یون های فلزی مس موجود در محلول های آبی در تمامی آزمایش ها ثابت و برابر ۱۰۰۰ میلی-گرم بر لیتر انتخاب شد و در نسبت حجمی ۱:۱ فاز آبی به آبی، حجم هر دو فاز، ۱۰ میلی لیتر در نظر گرفته شده است. در آزمایش های مذکور، عمل اختلاط توسط همزن مکانیکی انجام شد. بدین منظور حجم هایی از محلول های آبی و آلی توسط همزن، به هم زده می شوند تا به تعادل برسند. بعد از جدایش فازهای آبی و آلی توسط قیف دکانتور، غلظت Cu²⁺ در محلول آبی جدا شده، به وسیله ی دستگاه جذب اتمی، تعیین گردید. دمای تمام آزمایش ها، دمای محیط و زمان اختلاط فازهای آبی و آلی ۱۵ الی ۲۰ دقیقه بوده است.

۳- تاثیر عوامل مختلف و تجزیه و تحلیل نتایج

بدست آمده

۳-۱- مکانیزم استخراج مس توسط TBP و MIBK

الف. بررسی نسبت TBP:MIBK همراه با تاثیر هیدروکلریک اسید در آزمایش های این بخش، حلال آلی TBP با غلظت ۱/۲ مولار، در کنار MIBK (به صورت خالص) استفاده شده است. نقش MIBK در این فرایند، حل کردن فاز سوم جامدی است که در اثر اختلاط TBP با فاز آبی ایجاد می گردد. در واقع MIBK مانع از ایجاد فازهای غیر درگیر در محلول می شود [۴].

فرض بر این است که واکنش Cu/D2EHPA در سطح مشترک دو مایع اتفاق افتاده و آب به فاز آلی منتقل نمی شود. هر چه غلظت RH بیشتر باشد واکنش به سمت راست می رود و استخراج بهتر صورت می گیرد [۶].

از جمله خصوصیات مهم دیگر حلال های آلی مذکور، بازیابی آسان فلز از آنها، جدایش آسان حلال آلی از محلول آبی، ایمنی و نگهداری آسان و پایداری شیمیایی و فیزیکی آنها می باشد.

از آنجا که حلال های آلی معمولاً ویسکوزیته و دانسیته ی بالایی دارند و به راحتی با فاز آبی مخلوط نمی شوند، به همین دلیل برای جدایش بهتر فاز آلی و آبی در حلال کروزن رقیق می شوند [۱۸، ۲۰]. بنابراین از کروزن (نفت سفید) به عنوان رقیق کننده ی مناسب، برای استخراج مس از محلول، توسط D2EHPA و TBP استفاده شده است. اثر pH نیز بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد. به طور کلی در واکنش های جانشینی که با آزاد شدن یون H⁺ همراه است، افزایش pH (کاهش یون H⁺) تا حد معینی، باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می گردد و بعد از آن ثابت می ماند و دیگر تاثیر قابل ملاحظه ای بر روند استخراج نخواهد گذاشت [۱۰، ۱۱، ۱۳].

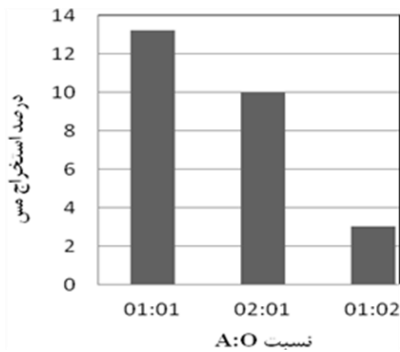
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

سولفات مس، استات سدیم، تری بوتیل فسفات (TBP)، متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK)، هیدروکلریک اسید، استیک اسید، سدیم هیدروکسید و کروزن از شرکت مرک ۲ تهیه گردیده و بدون هیچ گونه خالص سازی دیگر، مورد استفاده قرار گرفته اند. دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA) از شرکت شیمیایی ساندونگ ۳ چین خریداری گردیده است.

حلال TBP یک فاز آلی ارگانوفسفر است که دارای سه شاخه بوتیل و یک سر اکسیژن با جفت الکترون آزاد است که می تواند با یک ترکیب و مکان های خالی از الکترون آن واکنش دهد [۱]. دانسیته ی این ماده نزدیک به حلال D2EHPA است بنابراین به راحتی در این حلال حل می شود. برخی از خواص مواد فوق در جدول (۱) آمده است:

هایی با حجم‌های مختلف از فازهای آبی و آلی صورت گرفت که نتیجه آن در شکل (۱) آمده است:



شکل (۱): تاثیر نسبت فازهای آبی و آبی (A:O)، در استخراج مس بدون استفاده از هیدروکلریک اسید و نسبت حلالی TBP:MIBK برابر با ۷:۳

طبق نتایج بدست آمده از آزمایش، در نسبت ۱:۱ فاز آبی به آلی بیشترین درصد استخراج مس حاصل می‌شود. در واقع با افزایش فاز آبی در این نسبت، درصد استخراج مس کاهش می‌یابد و از طرف دیگر با کاهش فاز آبی در این نسبت، ضمن افزایش درصد استخراج مس، هزینه‌ی عملیات نیز بالا خواهد رفت.

ج. تاثیر افزودن استات سدیم و ایجاد محیط بافری بر درصد استخراج مس

در آزمایش‌هایی با افزودن مقادیر ۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌مول استات سدیم، به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های Cu²⁺، محیط بافری ایجاد گردید و طبق شکل (۲) درصد استخراج مس، در حضور ۱ میلی‌مول استات سدیم و نسبت TBP:MIBK برابر با ۷:۳ به ۶۵ درصد رسید.

آنچه از نتایج برمی‌آید نشان‌دهنده‌ی آن است که حضور هیدروکلریک اسید به دلیل عدم پایداری مناسب کمپلکس TBP با مس، در بازیابی مس موثر نیست، ولی استات سدیم محلول در فاز آبی، محیط بافری را ایجاد می‌کند که کارایی استخراج مس را به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد. براساس ثبت طیف‌های فرسرخ و جذبی کمپلکس فلزی-آلی، طیف‌های بدست آمده نشان می‌دهد که یون‌های استات در ساختار کمپلکس شرکت نمی‌کنند ولی به عنوان یک عامل ایجاد کننده‌ی بافر عمل می‌کنند [۸].

طبق نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها، بهترین درصد حجمی TBP:MIBK، برابر ۷:۳ می‌باشد. که این نتیجه مطابق با نتایج سایر کارهای مشابه است [۱۸]. بهینگی این نسبت‌ها در بازیابی مس، بستگی به قدرت حلال آلی در جذب یون‌های فلزی دارد [۲]. اما باید توجه داشت که حداقل غلظت TBP دو برابر MIBK است.

برای این منظور، با انتخاب حجم‌های مختلفی از TBP و MIBK در کنار حجم ثابت فاز آبی برابر ۱۰ میلی‌لیتر و نسبت فاز ۱:۱، درصد استخراج مس، بدون هیدروکلریک اسید و همراه با هیدروکلریک اسید ۰.۳۵٪، مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج آن در جدول‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است.

جدول (۲): تاثیر نسبت TBP:MIBK در فاز آلی، بر درصد استخراج مس بدون استفاده از هیدروکلریک اسید

Cu ²⁺ cc	TBP cc	MIBK cc	A: O	E _x
				%
۱۰	۵	۵	۱:۱	۰/۷۸
۱۰	۶	۴	۱:۱	۱/۹۶
۱۰	۷	۳	۱:۱	۱۳/۲۳
۱۰	۸	۲	۱:۱	۳/۷۲
۱۰	۹	۱	۱:۱	۱/۳۷
۱۰	۰	۱۰	۱:۱	۰/۲۹
۱۰	۱۰	۰	۱:۱	۰/۴۹

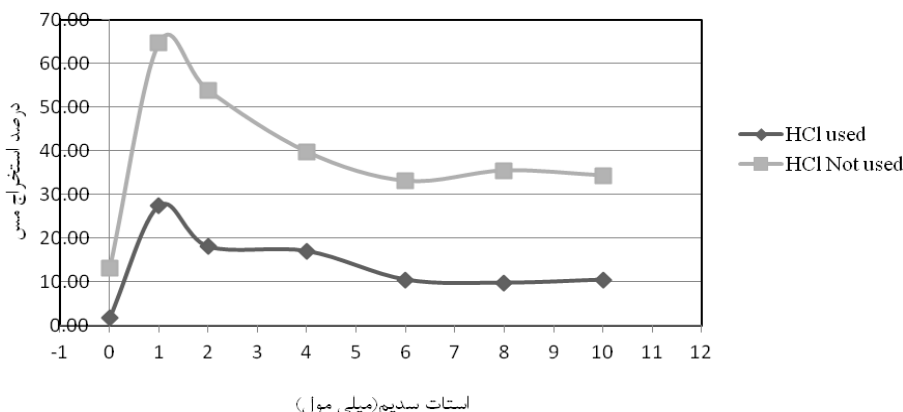
جدول (۳): تاثیر نسبت TBP:MIBK در فاز آلی، بر درصد استخراج مس با استفاده از هیدروکلریک اسید

Cu ²⁺ cc	TBP cc	MIBK cc	A: O	E _x
				%
۱۰	۷	۳	۱:۱	۲/۸۶
۱۰	۵	۵	۱:۱	۰/۴۱
۱۰	۰	۱۰	۱:۱	۱/۷۴
۱۰	۱۰	۰	۱:۱	۰

پایین بودن درصد استخراج، در حضور هیدروکلریک اسید به دلیل عدم پایداری مناسب کمپلکس TBP با مس در محیط هیدروکلریک اسید می‌باشد.

ب. تاثیر نسبت فازهای آبی و آلی (A:O)

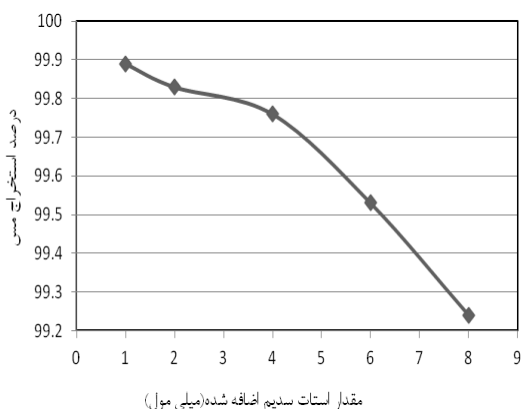
بعد از بدست آوردن نسبت بهینه‌ی TBP:MIBK، با بی‌نسبت فازهای آبی و آلی بهینه گردید. برای این منظور آزمایش-



شکل (۲): تاثیر افزودن استات سدیم در استخراج مس با نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ و نسبت TBP:MIBK برابر ۷:۳، همراه و بدون هیدروکلریک اسید

نسبت حلالی TBP:MIBK=7:3

بنابراین براساس نتایج بدست آمده، با استفاده از اثر هم-افزایی D2EHPA و TBP در حضور استات سدیم، امکان استخراج بیش از ۹۹ درصد مس وجود دارد.



شکل (۴): تاثیر افزودن استات سدیم در فاز آبی بر درصد استخراج مس با نسبت حلالی TBP:MIBK برابر ۷:۳ و ۱۵ درصد D2EHPA

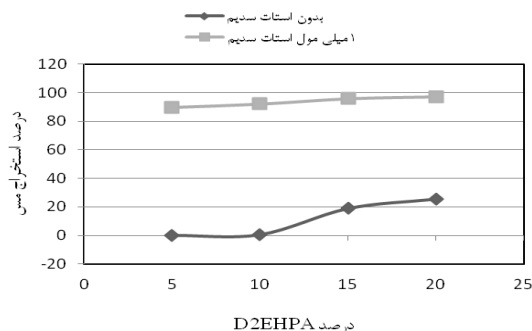
۳-۳- استخراج مس توسط مخلوط حلالی D2EHPA-TBP

با ثابت نگه داشتن غلظت D2EHPA در ۱۵٪ حجمی و تغییر غلظت TBP بین ۰/۵ تا ۲/۵ مولار در مخلوط حلالی، مشاهدات قابل مقایسه‌ای بدست آمد. غلظت بهینه‌ی TBP با توجه به این آزمایش‌ها، ۱/۵ مول بر لیتر می‌باشد. اثر هم‌افزایی مخلوط حلالی (1.5 TBP (15%)-mol.L-1) سبب بیشترین ضریب توزیع (D = 5.71) و بیشترین درصد استخراج برابر ۹۵/۹۲ درصد می‌گردد. این درحالی است که TBP با غلظت ۱/۲ مولار، تنها

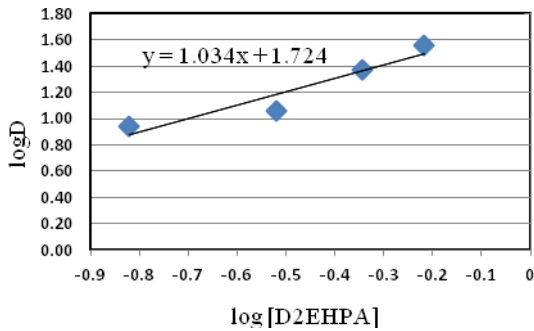
۲-۳- مکانیزم استخراج مس توسط TBP، MIBK و

D2EHPA در حضور استات سدیم

اثر هم‌افزایی (سینرژیسم) حلال‌های آلی به‌منظور بهبود کارایی استخراج در مطالعات بسیاری مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲، ۱۶]. در این مطالعه نیز با استفاده از اثر هم‌افزایی D2EHPA رقیق شده در کروزن، همراه با TBP و MIBK کارایی استخراج و ضریب توزیع مس مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های طراحی شده در این بخش با هدف بهینه‌سازی مقدار استات سدیم در کنار هر سه حلال انجام گرفت که نتایج در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده‌اند. بدیهی است که افزایش غلظت حلال آلی در رقیق‌کننده با افزایش ضریب توزیع همراه خواهد بود، اما باید توجه داشت که قیمت نسبتاً گران حلال‌های آلی (مثل D2EHPA) برای استفاده از غلظت‌های بیشتر از ۳۰ درصد حجمی محدودیت به وجود می‌آورد. بنابراین با توجه به نتایج مطالعات قبلی [۸، ۱۵]، برای تعیین درصد بهینه‌ی D2EHPA رقیق شده در کروزن، درصدهای ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ مورد آزمایش قرار گرفتند.



شکل (۳): تاثیر افزودن D2EHPA با درصدهای مختلف، همراه و بدون استات سدیم در فاز آبی بر درصد استخراج مس با

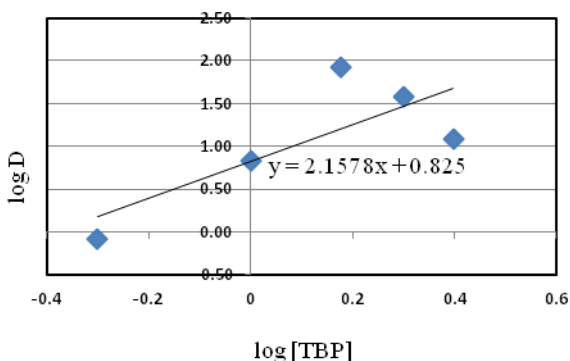
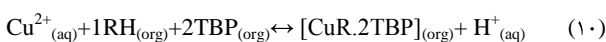


شکل (۵): نمودار ارتباط لگاریتمی D برحسب لگاریتم [D2EHPA (RH)] در نسبت حلالی TBP: MIBK برابر ۴:۷، غلظت [TBP] برابر ۱/۵ مولار و نسبت A:O برابر ۱:۱

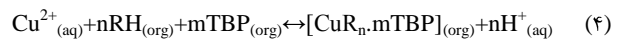
با توجه به شکل (۵) بهترین خطی که بر نقاط این نمودار منطبق می‌شود، خط راستی است با شیب ۱/۰۳۴، به عبارت دیگر تنها یک مولکول RH به گونه‌های هم‌افزایی استخراج شده در فاز آلی متصل شده است.

به همین روش، ضریب m در معادله (۴) و (۹) توسط تجزیه و تحلیل شیب لگاریتم غلظت حلال آلی TBP و ارتباط آن با لگاریتم D تعیین می‌شود. بنابر شکل (۶) و رابطه‌ی خطی با شیب ۲/۱۵۸، نشان می‌دهد که دو مولکول TBP در مجموعه استخراج شده وجود دارد.

در صورتی که طبق شکل (۷)، log D برحسب pH تعادلی (pHeq) در غلظت مخلوط هم‌افزایی ثابت D2EHPA برابر ۱۵ درصد حجمی و TBP برابر ۱/۵ مولار رسم شود، یک خط مستقیم با شیبی در حدود ۰/۳۰۴ بدست می‌دهد. بنابراین تنها یک یون هیدروژن در فاز آبی منتشر می‌شود. براساس نتایج قبل در شکل‌های (۵) تا (۷)، استخراج تعادلی مس با استفاده از مخلوط حلالی TBP- D2EHPA می‌تواند توسط معادله (۱۰) توضیح داده شود:



قادر است ۶۴/۷۵ درصد مس را استخراج کند. واکنش شیمیایی استخراج Cu^{2+} با استفاده از مخلوط حلالی TBP- D2EHPA به صورت معادله (۴) قابل بیان است:



ثابت تعادل واکنش استخراج هم‌افزایی طبق معادله‌ی (۵) برابر است با:

$$K_{\text{syn}} = \frac{[\text{CuR}_n\text{mTBP}]_{\text{org}} [\text{H}^{+}]_{\text{aq}}^n}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{RH}]_{\text{org}}^n [\text{TBP}]_{\text{org}}^m} \quad (5)$$

که در آن اندیس aq نشان‌دهنده‌ی فاز آبی و اندیس org نشان‌دهنده‌ی فاز آلی می‌باشد.

بنابر معادله (۱) ضریب توزیع D در این فرایند استخراج حلالی، به صورت نسبت غلظت تعادل مس در فاز آلی به غلظت تعادل مس در فاز آبی است و براساس معادلات (۱) و (۴)، معادله (۶) به صورت زیر بیان می‌شود:

$$D = \frac{\sum [\text{Cu}^{2+}]_{\text{org}}}{\sum [\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{CuR}_n\text{mTBP}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (6)$$

با ترکیب معادلات (۵) و (۶)، رابطه‌ی (۵) به صورت معادله (۷) در می‌آید:

$$K_{\text{syn}} = \frac{D[\text{H}^{+}]_{\text{aq}}^n}{[\text{RH}]_{\text{org}}^n [\text{TBP}]_{\text{org}}^m} \quad (7)$$

زمانی که از طرفین معادله (۷) لگاریتم بگیریم و بعد از جایگزینی $\text{PH} = -\log [\text{H}^{+}]$ معادله را دوباره بازنویسی کنیم، معادلات (۸) و (۹) بدست خواهند آمد.

$$\log K_{\text{syn}} = \log D + n \log [\text{H}^{+}] - n \log [\text{RH}] - m \log [\text{TBP}] \quad (8)$$

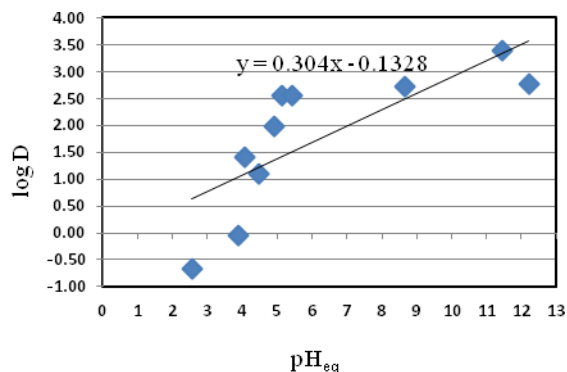
$$\log D = \log K_{\text{syn}} + n \text{pH} + n \log [\text{RH}] + m \log [\text{TBP}] \quad (9)$$

براساس تجزیه و تحلیل شیب خط بدست آمده از نمودار Log D برحسب Log [D2EHPA] یا به عبارتی Log [RH] توسط شکل (۵)، ضریب n که به عنوان یک مجهول در معادله‌ی (۴) و (۹) است، بدست می‌آید.

pH محلول در حالت اولیه و بدون افزودن مواد اضافی حدود ۶/۵ است، به منظور بررسی تغییرات pH، از استیک اسید برای کاهش pH و از سدیم هیدروکسید برای افزایش pH استفاده شد. طبق شکل (۸) با کاهش pH تا حدود ۵، به وسیله استیک اسید، درصد استخراج مس تا حدودی افزایش یافت و بعد از آن، حتی با افزایش pH توسط سدیم هیدروکسید، تغییرات قابل ملاحظه ای در روند استخراج قابل رؤیت نیست. بنابراین pH بهینه در این فرایند حدوداً ۵ می باشد.

به طور کلی اثر pH بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد. عموماً در واکنش های جانشینی که با آزاد شدن یون H^+ همراه است، افزایش pH (کاهش یون H^+) تا حد معینی، باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می گردد و بعد از آن ثابت می ماند و دیگر تاثیر قابل ملاحظه ای بر روند استخراج نخواهد گذاشت [۱۰، ۱۱، ۱۳]. در این مطالعه که واکنش حل شدن مس در مخلوط حلالی مورد بررسی قرار گرفته است، کاهش pH، تا حدودی می تواند بر فرایند استخراج موثر واقع شود.

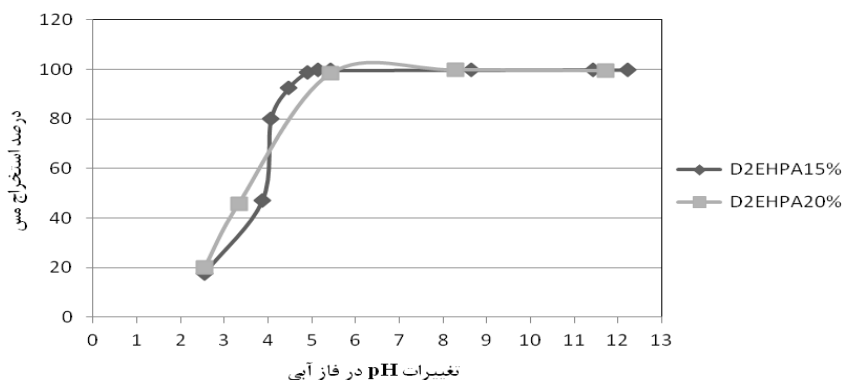
شکل (۶): نمودار ارتباط لگاریتمی D بر حسب لگاریتم [TBP] در نسبت حلالی MIBK: TBP برابر ۷:۳، غلظت [D2EHPA] برابر ۱۵ درصد، غلظت [TBP] برابر ۱/۵ مولار و نسبت A:O برابر ۱:۱



شکل (۷): نمودار ارتباط لگاریتمی D بر حسب pH تعادلی در نسبت حلالی MIBK: TBP برابر ۷:۳، غلظت [D2EHPA] برابر ۱۵ درصد و نسبت A:O برابر ۱:۱

۳-۱- تاثیر pH بر درصد استخراج مس

با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای بهینه شده، تاثیر تغییرات pH و بدست آوردن مقدار بهینه آن در فرایند استخراج حلالی مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه آن در شکل (۸) قابل ملاحظه است.



شکل (۸): تاثیر تغییرات pH از اسیدی تا بازی بر روی درصد استخراج مس، با D2EHPA ۲۰ و ۱۵ درصد، همراه با ۱ میلی مول استات سدیم در فاز آبی و نسبت حلالی ۷:۳

- اختلاط حلال های TBP، MIBK و D2EHPA باعث هم افزایی اثر آنها بر درصد استخراج مس شده و امکان بازیابی بیش از ۹۹٪ مس از محلول های آبی را فراهم می کند.
- استفاده از D2EHPA در محیط های بافری، نقش بسزایی در روند استخراج ایفا می کند و موجب بازیابی حداکثری مس می گردد.

۴- نتیجه گیری

نتایج تحقیق بیانگر توانایی مخلوط حلال های آلی TBP، MIBK و D2EHPA در استخراج حلالی مس از محلول های آبی است. به طور کلی نتایج حاصل از این بررسی به شرح زیر می باشد:

- E. Bidari, M. Irannejad, M. Gharabaghi, "Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, pp. 1269- 1274, 2013.
- I. Van de Voorde, K. Latruwe, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, "Complexation Behavior of Iron(III) with Aloxime 800, D2EHPA, CYANEX 272, CYANEX 302, and CYANEX 301", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 25, pp. 809- 829, 2007.
- I. Van de Voorde, L. Pinoya, E. Courtijna, F. Verpoort, "Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants", *Hydrometallurgy*, vol. 78, pp. 92- 106, 2005.
- J. Lu, D. Dreisinge, "Solvent extraction of copper from chloride solution II: Cuprous oxidation by oxygen coupled with simultaneous cupric solvent extraction", *Hydrometallurgy*, Vol. 138, pp. 48- 53, 2013.
- J.P. Simonin, H. Hendrawan, F. Dardoize, G. Clodic, "Study of salt effects on the kinetics of extraction of cobalt(II) and zinc(II) at trace level by D2EHPA in n-dodecane", *Hydrometallurgy*, vol. 69, pp. 23- 38, 2003.
- K. Sarangi, P.K. Parhi, E. Padhan, A.K. Palai, K.C. Nathasarma, K.H. Park, "Separation of iron(III), copper(II) and zinc(II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923", *Separation and Purification Technology*, vol. 55, pp. 44- 49, 2007.
- N.E. Belkhouche, M.A. Didi, "Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid-based synergistic mixture", *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 23, pp. 677- 693, 2005.
- N. Hiroyoshi, Sh. Kuroiwa, H. Miki, M. Tsunekawa, T. Hirajima, "Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 74, pp. 103- 116, 2004.
- W. Tao, Y. Nagaosa, "Solvent Extraction of Copper (II) with Di-2-Methylnonylphosphoric Acid in Some Organic Diluents", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 21, No. 2, pp. 273- 290, 2003.
- Zh. Ren, W. Zhang, H. Meng, Y. Liu, Y. Dai, "Extraction Equilibria of Copper(II) with D2EHPA in Kerosene from Aqueous Solutions in Acetate Buffer Media", *Journal of chemical and engineering data*, vol. 52, No. 2, pp. 438- 441, 2007.
- Z. Zhu, W. Zhang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, "Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction", *Hydrometallurgy*, Vol. 127- 128, pp. 1- 7, 2012.
- Z.M. Gu, D.T. Wasan, N.N. Li, "Ligand-accelerated liquid membrane extraction of metal ions", *J. Membr.*
- [۶] به نظر می‌رسد که افزایش درصد استخراج، به دلیل تشکیل حدواسطی از استات و مس در کنار TBP و D2EHPA می‌باشد.
- [۷] یون‌های استات در ساختار کمپلکس شرکت نمی‌نمایند ولی به عنوان یک عامل ایجاد کننده‌ی بافر عمل می‌کنند که همین موضوع سبب بهبود کارایی استخراج مس می‌گردد. استخراج تعادلی مس با استفاده از مخلوط حلالی D2EHPA-TBP می‌تواند توسط معادله زیر توضیح داده شود:
- $$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 1\text{RH}_{(\text{org})} + 2\text{TBP}_{(\text{org})} \leftrightarrow [\text{CuR}_2.2\text{TBP}]_{(\text{org})} + \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$$
- [۸] شرایط بهینه استخراج به عوامل دیگری نظیر pH وابسته است به گونه‌ای که تنظیمات دقیق بر روی pH تعادلی، تا حدودی بر کارایی استخراج موثر واقع می‌شود ولی نمی‌توان از pH به عنوان یک عامل اصلی در فرایند استخراج نام برد، چراکه قبل از تنظیمات دقیق pH، قادر به استخراج بیش از ۹۹ درصد مس از محلول هستیم.
- [۹] نسبت بهینه‌ی اختلاط TBP:MIBK برای استخراج مس برابر با ۷:۳ بدست آمد.
- [۱۰] استفاده از هیدروکلریک اسید باعث عدم پایداری مناسب کمپلکس TBP با مس شده و در نتیجه باعث کاهش درصد استخراج می‌شود.
- [۱۱] در اختلاط فاز آبی و آلی با نسبت ۱:۱ بیشترین درصد استخراج مس حاصل می‌شود.
- [۱۲]
- [۱۳]
- [۱۴]
- [۱۵]
- [۱۶]
- [۱۷]
- ۵- مراجع
- [۱] قاسم زاده، رضا، "استخراج فلزات (پیرو، هیدرو و الکترومتالورژی)", انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۷۷.
- [۲] وقار، رامز، "هیدرومتالورژی"، انتشارات شرکت ملی مس ایران، ۱۳۷۸.
- [۳] M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, W.G. Davenport, "hydrometallurgical copper extraction: introduction and leaching", in: *extractive metallurgy of copper (5E)*, pp. 281- 322, 2011.
- [۴] B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, "Extraction of iron(III) at macro-level concentrations using TBP, MIBK and their mixtures", *Hydrometallurgy*, vol. 43, pp. 299- 306, 1996.
- [۵] E.A. Fouad, "Separation of copper from aqueous sulfate solutions by mixtures of Cyanex 301 and LIX984N", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp.720- 727, 2009.

Sci. ,vol. 26, pp. 129- 142, 1986.

[۱۸] بلورفروش، حمیدرضا؛ اولیازاده، منوچهر، غریبی، خداکرم، "بررسی عوامل موثر بر استخراج حلالی (SX) روی از محلول حاوی یون های آهن و منگنز با استفاده از D2EHPA"، نشریه علمی- پژوهشی مهندسی معدن، دوره دوم، شماره چهارم، صفحه ۲۱ تا ۲۸، ۱۳۸۶.

[۱۹] افضل، زهرا، ایران نژاد، مهدی؛ آزادمهر، امیررضا، قراباغی، مهدی، "استخراج حلالی مس از محلول توسط حلال های تری بوتیل فسفات (TBP) و متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) در حضور استات سدیم"، مجموعه مقالات اولین همایش ملی مس، کرمان، ایران، ۱۳۹۰.

[۲۰] درویشی، داریوش، کشاورز علمداری، اسکندر، صدرنژاد، سید خطیب الاسلام، مصحفی شبستری، زهرا، اکبری، مریم، سلیمی، مهدی، "استخراج همزمان روی- کادمیوم از محلول لیچینگ روی توسط اسید سولفوریک"، پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسیین متالورژی ایران، تهران، ۱۳۸۰.

۶- زیر نویس ها

^۱ Solvent Extractio

^۲ Merck

^۳ Sandong