

بررسی و تعیین پارامترهای موثر در استخراج کاتیونهای Cu^{2+} و Mn^{2+} از بستر جامد توسط سیال فوق بحرانی با استفاده از روش

*

- -
- -
(// // //)

Cu^{2+} Mn^{2+}

(on-line) است که در آن لیگاند در ابتدا در CO_2 فوق بحرانی حل شده و سپس حلال جدید از میان ماتریس نمونه جریان می‌یابد. روش دیگر شلاته کردن به صورت (in-situ) می‌باشد. که در آن لیگاند پیش از استخراج با سیال فوق بحرانی مستقیماً به ماتریس نمونه اضافه می‌گردد. هر دو روش مذکور به عنوان روشهایی موفق برای استخراج یونهای فلزی در شرایط فوق بحرانی معرفی گردیده است. با توجه به مطالعات صورت گرفته، فاکتورهای زیر، جهت استخراج فلزات در CO_2 فوق بحرانی مهم می‌باشد: (۱) حلالیت عامل شلاته کننده (۲) حلالیت و پایداری شلات فلزی (۳) دانسیته سیال فوق بحرانی (۴) نوع فلز (۵) ماتریس نمونه. معیارهای مهمی که جهت استخراج فلزات توسط سیال فوق بحرانی

کاربرد سیال فوق بحرانی به عنوان حلال استخراج کننده به طور وسیعی به علت مسائل زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته است. دی اکسید کربن پرکاربردترین این سیالات می‌باشد چرا که دارای سمیت کم، تقریباً هزینه پایین، شرایط بحرانی قابل دسترسی و سهولت بازگرداندن آن به سیستم می‌باشد. استخراج مستقیم فلزات توسط CO_2 خالص به سبب خنثی نبودن گونه‌های مورد استخراج و همچنین طبیعت قطبی آنها به سختی انجام می‌گیرد. در حالی که یونهای فلزی که توسط لیگاندهای آلی مناسب به صورت شلات در آمده‌اند به طور کامل در CO_2 فوق بحرانی حل خواهد شد. تبدیل یونهای فلزی به شلات‌های فلزی توسط دو روش صورت می‌گیرد. روش اول شلاته کردن به صورت

در زمینه انتخاب لیگاند مناسب مطرح می‌باشد عبارتند از: (۱) کمپلکس فلزی دارای ثابت پایداری بالایی باشد (۲) سینتیک بالای تشکیل کمپلکس (۳) حلالیت بالای لیگاند و کمپلکس فلزی در سیال فوق بحرانی (۴) توانایی جداسازی یک فلز از گروهی از فلزات.

لیگاندهای کمپلکس کننده آلی متعددی مانند دی‌تیوکرباماتها، β - دی کتونها و کرون اترها در مطالعات اولیه بازده خوبی را جهت استخراج فلزات نشان داده‌اند. تحقیقات نشان می‌دهد که جانشین کردن گروههای فلئوئور دار در ساختار لیگاندها سبب افزایش بازده استخراج در شرایط فوق بحرانی خواهد شد. با وجود این کار کردن با سیستم‌های شامل لیگاندهای فلئوئوردار پر هزینه می‌باشد، و تنها در مقیاس آزمایشگاهی کارایی خواهند داشت [۱]. از طرف دیگر لیگاندهای β -دی کتون در محیطهای اسیدی که اکثر پسابهای صنعتی و آلوده دارای این شرایط می‌باشند، جهت شلاته کردن فلزمناسب نمی‌باشند. در این مطالعه، ما به بررسی امکان‌سنجی استخراج دو فلز پراهمیت مس و منگنز در محیط اسیدی توسط یک لیگاند اورگانوفسفر (cyanex301) پرداخته‌ایم. این لیگاندها عموماً با هزینه پایین در دسترس بوده و در محیطهای اسیدی دارای پایداری قابل ملاحظه‌ای می‌باشند، لذا به عنوان لیگاندهای مناسبی، جهت استخراج فلزات سنگین پیشنهاد شده و به طور وسیعی در فرآیندهای هیدرو متالورژی جهت استخراج این فلزات به کار گرفته شده اند [۲]. منگنز به عنوان یک ماده اولیه مهم به خصوص در صنایع استیل، باتری خشک و صنایع تولید رنگ مطرح می‌باشد. به همین دلیل در چند سال اخیر، تحقیقات وسیعی در زمینه استخراج هیدرو متالورژی و استخراج جامد / مایع منگنز از سنگهای معدن مرتبط صورت گرفته است.

روش‌های مذکور به علت خطرناک بودن و ایجاد آلودگی محیط زیست و همچنین به علت ایجاد ترکیباتی که باعث کاهش استخراج می‌گردد مورد اصلاح و بازبینی قرار گرفته‌اند [۵].

در اینجا به همین منظور، سعی شده که استخراج این فلز با تکنیک سیال فوق بحرانی مورد بررسی قرار گیرد و به منظور مقایسه استخراج فلز منگنز و فلز مس که جداسازی آنها از یکدیگر همیشه مورد توجه بوده است و مطالعات اولیه میزان استخراج خوبی را برای فلز مس نشان

می‌دهد، در اینجا نیز جداسازی و استخراج دو یون مس و منگنز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

استخراج به عنوان تابعی از پارامترهای متعدد مانند میزان لیگاند، دما، فشار، زمان استخراج، میزان اسید و شدت جریان سیال فوق بحرانی در حالت دینامیک مطرح می‌گردد. روش طراحی آزمایشها به سبک فاکتوریل این امکان را فراهم می‌آورد که فاکتورهای متعددی را به طور همزمان مورد بررسی قرار دهیم. این روش اثر متقابل بین فاکتورها را به دقت مشخص کرده و قادر به تخمین اثرات یک فاکتور در سطوح متعدد فاکتورهای دیگر مورد مطالعه می‌باشد.

در مقایسه با آزمایشهای تک متغیری^۵، روشهای فاکتوریل تعداد آزمایشهای مورد نیاز جهت تعیین اثرات ایجاد شده از تغییر یک فاکتور را کاهش می‌دهد. بازده اساسی روشهای فاکتوریل زمانی بیشتر مشخص می‌شود که تعداد فاکتورهای موجود در یک آزمایش افزایش می‌یابد. از طرف دیگر این روش قادر به مشخص کردن اثرات بین فاکتورها نیز می‌باشد [۶].

در برخی آزمایشها، تعداد فاکتورهای مورد بررسی زیاد می‌باشد. با وجود اینکه ممکن است مطالعه تعداد زیادی از فاکتورها لازم باشد، ولی این امر واقع بینانه است که انتظار داشته باشیم، تنها تعداد محدودی از فاکتورهای دارای تأثیر چشمگیر و قابل ملاحظه‌ای باشد.

در اینگونه شرایط، روش طراحی فاکتوریل جزئی‌الگوی بسیار مناسبی می‌باشد. این طراحی عموماً به صورت 2^{k-p} نشان داده می‌شود. مزیت روش فاکتوریل آن است که امکان بررسی فاکتورهای اضافی را بدون افزایش تعداد آزمایشها فراهم می‌آورد. پس از مشخص شدن فاکتورهای با اثرات قابل ملاحظه می‌توان با طراحی فاکتوریل به بررسی اثر دقیق‌تر این فاکتورها پرداخت. روش طراحی فاکتوریل به طور وسیعی در زمینه‌های طراحی و توسعه فرآیندها به کار گرفته شده است [۷-۹].

در آزمایشهای انجام شده از روش طراحی فاکتوریل جزئی به صورت 2^{6-3} استفاده شده است. در اینجا سعی شده با تخمین نسبی و استفاده از آنالیز واریانس و تخمین عبارت خطا، مجموع اثر فاکتورهای نادیده گرفته شده، تأثیرات متقابل دوتایی، چند تایی، غیر قابل کنترل و پراکنندگی خطا را پیش بینی کنیم. سپس با استفاده از فرآیند ادغام که به معنی صرف

به منظور کاهش حجم مرده درون سل استخراجی از میله‌های شیشه‌ای استفاده شده است. فشار سل استخراج با دقت $\pm 1 \text{ atm}$ و دمای آن با دقت $1^\circ \text{C} \pm$ تنظیم می‌شود. سیستم به گونه‌ای اصلاح شده است که پس از سل استخراجی یک شیر مکانیکی قرار دارد. در زمان استخراج استاتیک این شیر بسته است و نمونه در تماس با سیال فوق بحرانی در دما و فشار مناسب قرار می‌گیرد. در زمان استخراج دینامیک با باز کردن شیر مذکور عبور پیوسته سیال از روی نمونه فراهم می‌گردد میزان جریان خروجی مورد نظر متناسب با میزان باز کردن شیر است. سل استخراجی با حجمی برابر با ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از جنس فولاد ضد زنگ بوده که برای ممانعت از حمل فیزیکی ذرات نمونه توسط سیال به دو فیلتر از جنس فولاد ضد زنگ (با قطر منافذ $5 \mu\text{m}$) مجهز شده است. به منظور جلوگیری از انسداد لوله به علت یخ‌زدگی، پس از شیر مکانیکی از ژاکتی با جریان آب گرم 70°C استفاده می‌شود که توسط حمام آب مجهز به سیرکولاتور تأمین می‌گردد. برای جمع‌آوری مناسب گونه‌های آنالیت، از بالن ژوژه استفاده می‌کنیم. آنالیت استخراج شده توسط متانول شسته شده و در بالن ژوژه ۵۰ ml با کلروفرم که حلال مناسب‌تری است به حجم رسانده می‌شود. جهت آماده‌سازی نمونه که درون سل استخراج و روی میله‌های شیشه‌ای قرار داده می‌شود از یک کیسه از جنس کتان با ابعاد $9 \times 8 \text{ cm}$ استفاده می‌شود. درون کیسه پودر سلیت^۷ به میزانی متناسب با لیگاند مصرفی ریخته می‌شود و سپس میزان ۴ میلی گرم توسط میکروپیپت ۲۰۰ میکرولیتری از محلول 200 ppm فلزهای مورد نظر برداشته شده و بر روی سلیت حاوی لیگاند ریخته می‌شود و پس از بستن درب کیسه درون سل قرار داده می‌شود.

انحلال نمونه ها

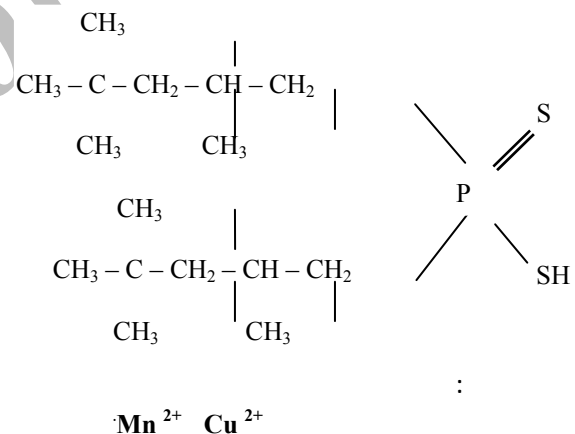
انحلال نمونه های کمپلکس توسط دستگاه Digesting مدل Anton Parr ساخت کشور اتریش با افزودن ۵cc اسید نیتریک و ۱cc اسید کلریدریک با روش مخصوص مواد آلی صورت گرفته است.

آنالیز عنصری

اندازه‌گیری فلزات توسط دستگاه Inductivity

نظر از یک یا چند فاکتور غیر معنی دار می‌باشد، میزان عبارت خطا را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. در نهایت باتعیین فاکتورهای موثر بر استخراج با کمک فرآیند ادغام میزان تاثیر هر فاکتور بر راندمان استخراج کاتیونهای Mn^{2+} و Cu^{2+} بدست می‌آید [۱۰].

محلول‌های مورد استفاده Cu^{2+} و Mn^{2+} به ترتیب از نمکهای H_2O ، MnSO_4 و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ شرکت Merck تهیه و کلیه مواد با درجه خلوص p.a. خریداری شده است و بدون تخلیص اضافی استفاده شده است. از دی اکسید کربن خالص (۹۹/۹۹٪ از شرکت داگا) برای تمامی استخراجها استفاده شده است. لیگاند سیانکس ۳۰۱ از شرکت CYTEC کانادا خریداری شده است و بدون تخلیص اضافی استفاده شده است. ساختار شیمیایی این ماده مطابق شکل (۱) نشان داده شده است.



دستگاه استخراج

به منظور استخراج با سیال فوق بحرانی از دستگاه SFE شرکت THARDesign استفاده شده است که مجهز به پمپ فشار بالا از نوع p-series می‌باشد. همچنانکه شمای کلی دستگاه در شکل (۱) نشان می‌دهد. CO_2 با عبور از یک مبدل حرارتی به دمایی در حدود 0°C می‌رسد. این کاهش دما سبب افزایش کارایی پمپ می‌گردد. پمپ، CO_2 را با فشار زیادی وارد ظرف استخراجی می‌کند که مجهز به یک ژاکت حرارتی قابل کنترل می‌باشد.

Coupled Plasma (ICP) انجام می‌گیرد.

بهترین شرایط به منظور اندازه‌گیری فلزات مورد بحث با توجه به کاتالوگ دستگاه مشخص می‌شود.

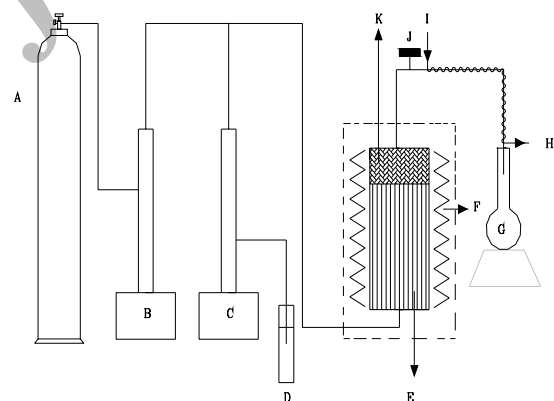
محاسبات آماری

به منظور انجام محاسبات آماری از نرم‌افزار Minitab 13, QT4 استفاده شده است. که آنالیزهای انجام شده توسط این نرم افزارها برای دو فلز Cu^{2+} و Mn^{2+} در ادامه ارائه شده است.

روش استخراج

استخراج یک فرآیند دو مرحله‌ای شامل ۳۰ دقیقه استخراج استاتیک و به دنبال آن یک استخراج دینامیک با دو زمان ۶۰ و ۸۰ دقیقه می‌باشد. استخراجها تحت شرایط مختلف فشار، دما، زمان استخراج دینامیک، مقدار لیگاند مصرفی، میزان اسید مصرفی و شدت جریان خروجی انجام گرفته است.

Factor	Factor Details	-	+
A	Amount of Ligand (gr)	7	24
B	Flow Rate (L/min)	4	24
C	Temperature(°C)	45	60
D	Time of Dynamic Extraction (min)	60	180
E	Pressure (bar)	200	300
F	Acid (mL of HNO ₃ 7M)	50	200



.SFE

: B : A
: D : C
: F : E
: H,I : G
: X : J

طراحی آزمایشها

جهت طراحی آزمایشها از طرح فاکتوریل جزئی 2^{6-3} استفاده می‌کنیم. این طرح نیاز به انتخاب P مولد مستقل خواهد داشت. باید در انتخاب مولد به گونه‌ای که اثرهای بالقوه مورد نظر با یکدیگر هم اثر^A نشود،
P -

I=ABD=ACE=BCF
I = ABD = ACE = BCF = BCDE = ACDF =
رابطه معرف ABEF = DEF

از ضرب هر فاکتور در رابطه معرف، هم اثرهای آن فاکتور بدست می‌آید:

A=BD=CE=ABCF=ABCDE=CDF=BEF=ADEF
که با صرف نظر از اثرهای با مرتبه بالا (سه به بالا) داریم
A=BD=CE

در آنالیز واریانس به ترتیب برای کاتیون مس و منگنز می باشد دیده می شود که در استخراج مس دو فاکتور فشار و زمان دارای مجموع مجذور کمتری نسبت به سایر فاکتورها بوده و در مقایسه با مجموع مجذور خطا قابل صرف نظر می باشد. لازم به ذکر است که با توجه به محدوده انتخاب شده برای فشار (۲۰۰-۳۰۰ bar) اگرچه فشار در استخراج فوق بحرانی عامل مهمی محسوب می شود ولی مطابق جدولهای (۳) و (۴) آزمایش نشان داده است که در فشارهای بالاتر از ۲۰۰ این عامل دیگر چندان تاثیری در افزایش راندمان استخراج ندارد. بنابراین در این محدوده از فشار اثر آن حذف می شود. همچنین در محدوده زمان دینامیک استخراج که محدوده ۶۰ تا ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شده است آزمایش نشان می دهد که زمان بالاتر از ۶۰ دقیقه نیز در راندمان استخراج بی تاثیر است. لذا می توان با ادغام فاکتورهای فشار و زمان در عبارت خطا^۱ موثر بودن سایر فاکتورها را مجدداً بررسی نمود. با چنین عملیاتی تخمین مجدد و اصلاح آنالیز واریانس فراهم می گردد. جدول (۵) آنالیز واریانس را برای چهار فاکتور باقی مانده در مورد کاتیون مس نشان می دهد که با توجه به F-Test و مقدار احتمال (P)^{۱۲} حاصل نتیجه می شود که فاکتورهای شدت جریان، دما و اسید معنی دار بوده و در استخراج کاتیون مس نقش دارند. در صورتیکه فاکتور لیگاند از نظر آماری معنی دار نمی باشد، $P > 0.1$.

ANOVA : QT4

Factors	DOF	Sum of Squares	Percent
Ligand	1	53.56	0.522
Flow Rate	1	400.73	0.238
Temperature	1	465.74	0.22
Time	1	0.17	0.966
Pressure	1	23.12	0.65
Acid	1	224.72	0.307
Error	1	61.61	
Total	7	1229.64	

برای استخراج کاتیون منگنز با توجه به جدول (۴) و کوچک بودن درصد دما، فشار و اسید این سه فاکتور که دارای مجموع مجذور مربعات کمتری نسبت به خطای آزمایش می باشند در عبارت خطا ادغام می شوند. و سپس آنالیز واریانس بر روی بقیه فاکتورها انجام می شود. که با بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز واریانس در استخراج

نتیجه بدست آمده نشان می دهد که اثرات اصلی هر فاکتور با اثر متقابل دوتایی همراه است این نتیجه برای سایر فاکتورها نیز قابل مشاهده است. بنابراین چنانچه در نظر باشد بر اساس روش فاکتوریل جزئی برای 2^{3-1} بررسی اثر فاکتورها صورت گیرد به منظور بر آورد اثر متقابل دوتایی ها پیشنهاد می شود که هشت آزمایش دیگر با عکس علائم مندرج در جدول (۲) انجام گیرد که با ترکیب این دوسری آزمایش می توان اثر اصلی هر یک از فاکتورهای مورد بررسی را به بدست آورد [۱۰].

Run	Basic Design			D=AB	E=AC	F=BC	%Cu ²⁺	%Mn ²⁺
	A	B	C					
1	-	-	-	+	+	+	93.47	0.69
2	+	-	-	-	-	+	97.54	4.73
3	-	+	-	-	+	-	95.76	1.05
4	+	+	-	+	-	-	88.14	1.25
5	-	-	+	+	-	-	97.76	2.85
6	+	-	+	-	+	-	83.93	4.33
7	-	+	+	-	-	+	67.75	0.465
8	+	+	+	+	+	+	64.43	5.63

تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از انجام طراحی آزمایش که معمولاً شامل دو قسمت آنالیز ساده و آنالیز واریانس می باشد، جزء مهمترین وظایف آزمایشگر محسوب می شود.

آنالیز ساده در واقع اشاره به کمیت ها و روابطی دارد که در مباحث قبلی به آن اندکی اشاره شد. به طور اعم این موارد عبارتند از: تعیین اثر فاکتورها (اثرات اصلی) و تعیین شرایط بهینه آزمایش جهت حصول پاسخ مناسب. از طرف دیگر با آنالیز واریانس امکان دستیابی به پارامترهایی همچون تاثیر نسبی فاکتور، آزمون معنی دار بودن فاکتور مورد بررسی، بررسی فاکتورها در بازه اطمینان^۹ مورد نظر، اثر بازه اطمینان بر روی اثر اصلی فاکتورها و محاسبه عبارت^{۱۰} یا فاکتور خطا^{۱۱} فراهم می گردد.

از میان موارد فوق مشخص کردن معنی دار بودن یک فاکتور در یک آزمایش هدف کلیدی برای آزمایشگر است [۱۱].

با توجه به نتایج بدست آمده در جداول (۳) و (۴) که مربوط به محاسبات مقادیر مجموع مجذورها و آماره F

منگنز در جدول (۶) دیده می شود که عامل لیگاند در استخراج این کاتیون تاثیر معنی دار دارد ($P < 0.1$) ولی بقیه فاکتورها تاثیری ندارند

QT4 ANOVA :

Factors	DOF	Sum of Squares	Percent
Ligand	1	14.81	0.385
Flow Rate	1	2.21	0.676
Temperature	1	3.857	0.595
Time	1	0.003	0.987
Pressure	1	0.723	0.803
Acid	1	0.518	0.832
Error	1	7.08	
Total	7	29.2	

تکرار مجدد آنالیز واریانس برای دو کاتیون مس و منگنز در جداول (۵) و (۶) آورده شده است.

Minitab

Factors	DOF	Sum of Squares	F-Test	P
Ligand	1	53.56	1.89	0.263
Flow Rate	1	400.73	14.16	0.033
Temperature	1	465.74	16.46	0.027
Acid	1	224.72	7.94	0.067
Error	3	84.9		
Total	7	1229.64		

Minitab

Factors	DOF	Sum of Squares	F-Test	P
Ligand	1	53.56	5.69	0.097
Flow Rate	1	400.73	0.85	0.425
Temperature	1	465.74	1.48	0.31
Acid	1	224.72	0.2	0.686
Error	3	61.61		
Total	7	1229.64		

فوق بحرانی نمی باشد، بلکه این حذف به معنی عدم تاثیر فاکتورهای حذف شده در محدوده مورد آزمایش می باشد. با توجه به عدم معنی دار بودن فشار در محدوده مورد آزمایش می توان نتیجه گرفت که حد پایین فشار به اندازه کافی پایین انتخاب نشده است و بنابراین در محدوده انتخاب شده فشار بی تاثیر است. همچنین در زمان استخراج دینامیک با توجه به اینکه حد پایین این فاکتور ۶۰ دقیقه انتخاب شده است، میزان استخراج کاتیونهای مورد بحث تا این زمان به حداکثر استخراج خود رسیده است. لذا محدوده زمان استخراج شده بین ۶۰ تا ۱۶۰ دقیقه تاثیر چشمگیری بر استخراج نشان نمی دهد.

با توجه به نتایج حاصل از جدول (۶) نتیجه می شود که در استخراج منگنز میزان لیگاند به عنوان پارامتر معنی دار و مهم مورد توجه است، حال آنکه در استخراج مس مطابق جدول (۵) پارامترهای دما، شدت جریان و میزان اسید پارامترهای معنی دار می باشند. از سویی دیگر اثر لیگاند در استخراج مس معنی دار نمی باشد. لذا به عنوان اولین نتیجه بدست آمده از آنالیز واریانس می توان گفت به منظور جداسازی مس از منگنز در فشار بالا و زمان دینامیک کافی مقدار لیگاند به عنوان پارامتری مهم جهت تاثیر بر استخراج منگنز نسبت به مس محسوب می گردد، که لازم است اثر مثبت یا منفی این پارامتر به منظور بدست آوردن شرایط بهینه در جداسازی منگنز از مس با استفاده از آنالیز واریانس بدست آید. از سوی دیگر چون پارامترهای دما، شدت جریان و میزان اسید در استخراج مس موثر می باشد شرایط بهینه این پارامترها در جداسازی بیشتر مس از منگنز باید مشخص گردد.

فاکتورهای موثر که در استخراج مس مورد بررسی قرار گرفته اند: دما، شدت جریان و میزان اسید می باشند. که تاثیر هر یک از آنها به

با انجام آنالیز واریانس به منظور تعیین تاثیر هر یک از فاکتورها در جداسازی دو فلز منگنز و مس نتایج آنالیز نشان می دهد که میزان لیگاند در استخراج منگنز تاثیری مثبت و در استخراج مس بدون تاثیر می باشد یعنی با افزایش میزان لیگاند منگنز استخراج بالاتری را نشان می دهد. لذا در شرایطی که هدف جداسازی منگنز از مس

مقدار فاکتور خطا برای منگنز به مراتب بیش از مس می باشد. علت این امر را می توان به افزایش خطای سیستماتیک در اندازه گیری کاتیون منگنز ربط داد. زیرا با کاهش میزان استخراج، در نهایت خطای بیشتری را در اندازه گیری مقادیر نزدیک به حد تشخیص منگنز توسط دستگاه خواهیم داشت.

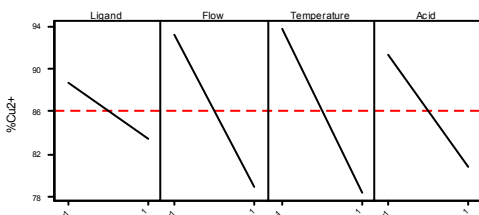
لازم به ذکر است که حذف پارامترهای مذکور از جمله فشار به معنی عدم تاثیر این فاکتور در استخراج

اثر دما

شکل (۳) نشان می‌دهد که دما در استخراج مس دارای تاثیری منفی می‌باشد. تاثیر دما در استخراج را می‌توان با پدیده‌های زیرتوجیه نمود :

۱-تاثیر دما بر حلالیت آنالیت در سیال فوق بحرانی تا حدودی پیچیده می‌باشد . هنگامی که دما افزایش می‌یابد ، دو تاثیر متضاد را می‌توان پیش بینی کرد، یکی در افزایش حلالیت نقش دارد و دیگری سعی در کاهش آن دارد.

Main Effects Plot - LS Means for %Cu2+



افزایش دما سبب افزایش فشار بخار جزء حل شده می‌گردد که تاثیر مثبت برحلالیت دارد در حالی که این افزایش سبب کاهش دانسیته سیال فوق بحرانی و بالتبع باعث کاهش حلالیت جزء حل شده می‌گردد .

حال چنانچه افزایش دما در محدوده‌ای از فشار باشد که دانسیته سیال فوق بحرانی نسبت به دما حساس نباشد ، فشار بخار آنالیت با افزایش دما افزایش یافته و حلالیت افزایش می‌یابد ولی چنانچه در محدوده‌ای از فشار که دانسیته سیال به افزایش دما حساس است، افزایش دما صورت گیرد، کاهش در دانسیته با افزایش دما اتفاق افتاده و حلالیت کاهش می‌یابد . بنابراین اگر فشار در محدوده‌ای انتخاب گردد که این دو اثر متضاد یکدیگر را متعادل کنند حلالیت به طور نسبی با افزایش دما ثابت می‌ماند .

۲- یکی از فاکتورهای اساسی در استخراج لیگاند (سیانکس ۳۰۱)، پایداری حرارتی لیگاند در دمای عملیاتی می‌باشد. افزایش دما سبب تجزیه لیگاند شده و در نتیجه میزان استخراج کاهش می‌یابد .

باشد لازم است که میزان لیگاند در حداقل مقدار خود نگه باشد. با استفاده از نرم افزار Minitab 13 و اجرای آنالیز واریانس با توجه به پاسخ های بدست آمده در هر آزمایش ، تاثیر هر یک از فاکتورها به تنهایی و تاثیر متقابل هر دو فاکتور مشخص می‌گردد. چگونگی تاثیر هر یک از فاکتورهای موثر در شکل های (۲) و (۳) آورده شده است. شیب مثبت برای این تاثیرات به معنی آن است که آن عامل در محدوده سطوح انتخاب شده، بر روی پاسخ اثر افزایشی دارد و شیب منفی به معنی آن است که عامل مربوطه در محدوده سطوح انتخاب شده ، بر روی پاسخ اثر کاهشی دارد.

با توجه به تاثیر سه فاکتور دما، شدت جریان و میزان اسید در استخراج مس و تاثیرات متقابل بین فاکتورهای مذکور و موثر نبودن این سه فاکتور در استخراج منگنز می‌توان به شرایطی رسید که استخراج مس به حداکثر مقدار خود برسد. لذا در ادامه به بررسی اثر فاکتورهای اصلی و اثرات متقابل آنها در استخراج مس می‌پردازیم.

()

(+) (-)

()

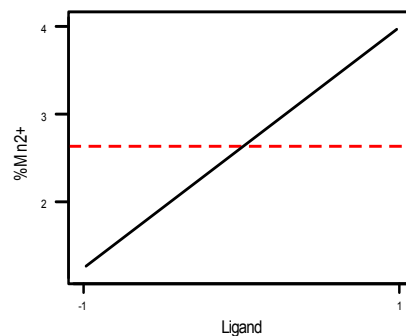
()

CO₂

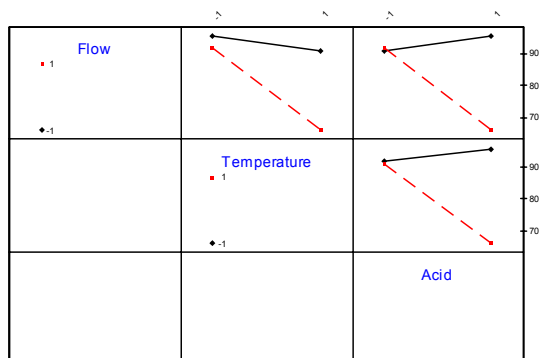
()

(+) (-)

Main Effects Plot - LS Means for %Mn2+



نشانه‌ای از وجود اثر متقابل بین عوامل مورد بررسی می‌باشد. اثر متقابل بیانگر این موضوع می‌باشد که اثر هر عامل به سطحی که برای عامل دیگر انتخاب شده است بستگی دارد.



:

با بررسی تاثیر فاکتورهای اصلی می‌توان به شرایط بهینه جداسازی مس از منگنز از ماتریس جامد دست یافت. با توجه به علائم و مقادیر بدست آمده برای تاثیرات فاکتورهای اصلی، این نتیجه حاصل می‌گردد که با کاهش شدت جریان، کاهش دما و کاهش میزان اسید می‌توان به شرایط بهتری جهت استخراج مس دست یافت. با انتخاب شدت جریان در سطح پایین، به بررسی اثر دما به عنوان فاکتور اساسی در میزان استخراج می‌پردازیم. همانطور که از نمودار مربوط به دو فاکتور شدت جریان و دما در شکل (۴) بر می‌آید هنگامی که شدت جریان در سطح پایین خود می‌باشد، تغییر سطح دما تاثیر چندانی بر میزان استخراج نخواهد داشت ولی از آنجا که اثر دما در سطح پایین به عنوان فاکتور اصلی باعث افزایش استخراج مس می‌شود و از نظر صرفه اقتصادی نیز بهتر است دما در سطح پایین خود انتخاب می‌گردد. با بررسی نمودار مربوط به اثر متقابل دو فاکتور دما و میزان اسید این نکته معین می‌گردد که هنگامی که دما در سطح پایین خود قرار دارد، کاهش میزان اسید، سبب افزایش راندمان

۳- بسیاری از کمپلکس‌های فلزی وقتی در معرض حرارت و دمای بالا قرار می‌گیرند تفکیک شده^{۱۳} و در نتیجه سیال فوق بحرانی بجای استخراج کمپلکس، اجزای تفکیک شده را استخراج خواهد نمود که در اینجا بعلت طبیعت قطبی فلز، کاتیون‌های مورد نظر در ظرف باقی مانده و لیگاند به خارج از ظرف انتقال می‌یابد. با توجه به آنچه گفته شد در محدوده فشار مورد بررسی، دما تاثیر منفی بر استخراج داشته است.

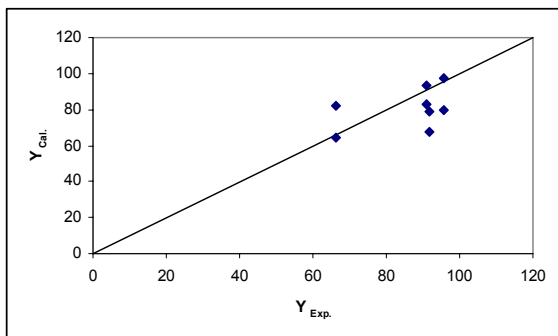
با توجه به شکل (۳) شدت جریان سیال تاثیر منفی در استخراج مس نشان می‌دهد. با توجه به اینکه در جریان آرام جزء حل شده در سیال فوق بحرانی بیشتر فراهم گشته و ظرفیت انحلال پذیری افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود که افزایش شدت جریان سیال تاثیر منفی بر استخراج داشته باشد. این نتیجه در دمای بالا و فشار پایین بیشتر قابل انتظار است چرا که سیال فوق بحرانی در دمای بالا یا فشار پایین، همانند گازی با ویسکوزیته بالا، دارای دانسته پایینی است. در این حالت چون ظرفیت انحلال پذیری کم است و چون شدت نفوذ کمتر از شدت نفوذ در یک گاز است، جداسازی باید به آرامی انجام شود تا کارآمدی آن حفظ گردد.

با توجه به شکل (۳) اثر میزان اسید نسبت به دو فاکتور قبل کمتر و در عین حال منفی است. اثر منفی فاکتور اسید را از یک طرف می‌توان به تغییر pH محیط مربوط دانست. از طرف دیگر نباید از نقش یونهای نیترات بعنوان لیگاند رقیب با لیگاند سیانکس صرف نظر نمود. چنین لیگاندی می‌تواند کمپلکس قطبی تری نسبت به سیانکس با کاتیون فلزی تشکیل دهد و کمتر مورد استخراج قرار می‌گیرد.

تاثیرات متقابل دوتایی فاکتورهای مورد بررسی در شکل (۴) آورده شده است. در صورتی که خطوط این نمودارها تقریباً موازی باشند، این امر دلالت بر عدم وجود اثرات متقابل بین دو عامل مورد بررسی دارد و در صورتیکه خطوط این نمودارها با یکدیگر موازی نباشند

Y : درصد استخراج و X_A ، X_B ، X_C به ترتیب شدت جریان، دما و میزان اسید می‌باشند. به منظور تعیین میزان تطبیق مدل ارائه شده با پاسخ بدست آمده شکل (۵) رسم شده است. همانطور که در این شکل قابل رویت است نقطه بدست آمده از Y_{exp} که پاسخ هر آزمایش و Y_{cal} که پاسخ بدست آمده از مدل مورد نظر است، به خط نیمساز نزدیک می‌باشد.

میزان ضریب تعیین (R^2) محاسبه شده توسط نرم افزار Minitab13 برای این مدل ۸۸/۷ درصد می‌باشد.



در استخراج دو کاتیون مس و منگنز توسط CO_2 فوق بحرانی از بستر جامد نتایج زیر حاصل شد:

- از بین فاکتورهای اصلی مورد بررسی، تنها میزان لیگاند در استخراج منگنز مهم می‌باشد که این فاکتور در استخراج منگنز دارای تاثیری مثبت و در استخراج مس تاثیر منفی را دارا می‌باشد. لذا با توجه به این موضوع با انتخاب میزان لیگاند در حداقل میزان ممکن می‌توان مس را تا حد قابل قبولی از منگنز جدا نمود.
- pH

- با بررسی تاثیر فاکتورهای اصلی و تاثیرات متقابل آنها شرایط بهینه عملیاتی از دیدگاه اقتصادی، قابل دستیابی می‌باشد. با اجرای عملیات در سطح پایین شدت جریان، دما و میزان اسید می‌توان میزان استخراج را با توجه به مسائل اقتصادی بهینه نمود.

استخراج می‌گردد. با توجه به آنچه گفته شد با اجرای عملیات در سطح پایین شدت جریان، دما و میزان اسید البته در حضور فشار بالا و زمان دینامیک کافی می‌توان میزان استخراج کاتیون مس را با توجه به مسائل اقتصادی بهینه نمود. لازم به ذکر است که در استخراج کاتیون منکنز تنها افزایش میزان لیگاند مورد نیاز است.

به منظور یافتن تقریب مناسبی برای وابستگی موجود بین پاسخ و مجموعه متغیرهای مستقل، معمولاً تابع تقریب به صورت چند جمله‌ای‌های مرتبه پایین و در ناحیه‌ای از مقادیر متغیرهای مستقل در نظر گرفته می‌شود. پاسخ به کمک یک مدل خطی از متغیرها مطابق معادله زیر بیان می‌شود:

$$y = B_0 + B_1x_1 + B_2x_2 + \dots + B_kx_k + E$$

اگر چه یک مدل چند جمله‌ای نمی‌تواند در کل فضای متغیرهای مستقل، تقریب خوبی از وابستگی واقعی تابع به آنها باشد، اما برای ناحیه‌های نسبتاً کوچک، چنین مدل‌هایی دقت قابل قبولی دارند. برای برآورد پاسخ به کمک این چند جمله‌ایها، از تحلیل رگرسیونی استفاده می‌شود. اگر در جمع‌آوری داده‌ها از طرح‌های آزمایشی مناسب استفاده شود، پاسخ سیستم را با دقت بهتری می‌توان برآورد کرد. با استفاده از تحلیل رگرسیونی موجود در نرم افزار Minitab13 مقادیر هر یک از ضرایب این چند جمله‌ای بدست می‌آید. مقادیر این ضرایب در جدول (۷) برای کاتیون مس آورده شده است.

Factor	Coefficient of each Factor
Constant	86.098
A	-7.078
B	-7.630
C	-5.300

متغیرهای این چند جمله‌ای در اندازه‌بندی کد گذاری^{۱۵} از ۱- تا ۱+ (سطح پایین و بالای هر فاکتور) تعریف شده است مدل چند جمله‌ای بدست آمده برای هر کاتیون شامل ۳ اثر اصلی و می‌باشد. مدل بدست آمده برای کاتیون مس به صورت ذیل می‌باشد:

$$Y = \text{Constant} + Ax_A + Bx_B + Cx_C$$

• با اجرای طرح عاملی کسری و استفاده از رگرسیون خطی، ارائه مدلی بر اساس فاکتوهای بیشتری بر میزان استخراج مس امکان پذیر می‌گردد. با استفاده از مدل فوق می‌توان میزان درصد استخراج کاتیون مس را در سطوح مختلف در محدوده مورد بررسی این مطالعه پیش بینی نمود.

در اینجا از آقای دکتر محمد قنادی معاونت محترم تولید سوخت هسته‌ای سازمان انرژی اتمی و همچنین کلیه پرسنل آزمایشگاه جابرن حیوان که به طریقی در در تامین امکانات لازم جهت آزمایشات همکاری نموده اند تشکر و قدردانی می‌نماییم.

- 1 - Neil, G. Smart, Thomas E. Carleson, Sadic Elshani, Shoofen Wang, Chien. Wai. (1997). "Extraction of toxic heavy metals using supercritical fluid carbon dioxide containing organophosphorus reagents." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, PP.1819-1826.
- 2 - Yuehe Lin, Chongxuan Liu, Hong Wu. (2003). "Supercritical Fluid Extraction of Toxic Heavy Metals and Uranium from Acidic Solution with Sulfur-Containing Organophosphorus Reagents." *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, PP.1400-1405.
- 3 - Meyers, Robert A. "Supercritical Fluid Extraction for soil remediation." *Encyclopedia of Analytical chemistry*, PP. 4762-4767.
- 4 - Giuffreda, Scalia, L. and Pallado. P. (1999). "Analytical and preparative supercritical fluid extraction of Chamomil flowers and its comparison with conventional methods." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 21, PP.549-558.
- 5 - Veglio, F., Trifoni, M., Abbruzzese, C. and Toro, L. (2003). "Column leaching of a manganese dioxide ore: A study by using fractional factorial design." *Hydrometallurgy*, Vol. 59, No. 3, PP.1-44.
- 6 - Box, G. EP, Hunter, W. G. and Hunter, J. S. (1978). *Statistics for Experimenters*, Wiley, New York.
- 7 - Paul Chen, J., Kim, S. L. and Ting, Y. P. (2003). "Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically design approach." *Journal of Membrane Science*, Vol. 219, PP.27-45.
- 8 - Irandokht, A., Sohrabi, M. and Mandegari, R. (2000). *React. Kin. Catal. Lett.* Vol. 70, PP. 259-264.
- 9 - Chegini, G. R. and Ghobadian, B. (2005). *Dry. Technol.*, Vol. 23, PP. 657-668.
- 10 - Montgomery, D. C. (1994). *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Fourth Edition.
- 11 - Brereton, R. G. (2003). *Chemometrics*, John Wiley & Sons, Vol. 23.

1 - Factorial

3 - ANOVA

5 - One – Factor – at – a – Time

7 - Celite

9 - Confidence Interval

11 - Error Factor

13 - Dissociation

15 - Coded Scale

2 - Fractional Factorial

4 - Pooling

6 - Error

8 - Alias

10 - Error Term

12 - Probability Value

14 - Regression Analysis