

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک  
پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی

بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات‌ها با استفاده از استخراج با حلال، بررسی اثر  
سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها

نگارنده: سعید فیض الهی گنبری

استاد راهنما:

دکتر اصغر عزیزی

شهریور ۱۳۹۷

شماره: ۴۸۹۷/۳۵۱  
تاریخ: ۱۷/۶/۱۴

باسمه تعالی



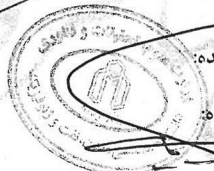
مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای سعید فیض الهی گنبری با شماره دانشجویی ۹۵۱۱۴۰۴ رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی تحت عنوان بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات با استفاده از استخراج با حلال، بررسی اثر سینرژیسیم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها که در تاریخ ۹۷/۶/۱۲ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: خیلی خوب)  مردود   
نوع تحقیق: نظری  عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر اصغر عزیزی	۱- استاد راهنمای اول
_____	_____	_____	۲- استاد راهنمای دوم
_____	_____	_____	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر رامین رفیعی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر کیومرث سیف پناهی شعبانی	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر محمد جهانی چگنی	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می‌تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

## تقدیم به

مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به پدر، مادر عزیزم

## تقدیر و تشکر

جناب آقای دکتر عزیزی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودید، دلسوزی، تلاش و کوشش حضرتعالی در تعلیم و تربیت و انتقال معلومات و تجربیات ارزشمند در کنار برقراری رابطه صمیمی و دوستانه با دانشجویان و ایجاد فضائی دلنشین برای کسب علم و دانش و درک شرایط دانشجویان حقیقتاً قابل ستایش است. اینجانب بر خود وظیفه می دانم در کسوت شاگردی از زحمات و خدمات ارزشمند شما استاد گرانقدر تقدیر و تشکر نمایم.

و به عنوان شاگرد دیروز، امروز و فردا از خداوند متعال برایتان سلامتی، موفقیت و همواره یاد دادن را مسئلت دارم.

و همچنین از ریاست محترم دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود جناب آقای دکتر محمد عطائی، مدیر محترم گروه فرآوری مواد معدنی، جناب آقای دکتر محمد کارآموزیان، که در طی دوران تحصیلی همراهان بوده‌اند.

مسئول محترم آزمایشگاه فرآوری مواد معدنی جناب آقای مهندس محمد عباسیان که با زحماتشان در دوران پژوهش یاریم نمودند.

سپاسگزار کسانی هستم که سراغاز تولد من هستند. از یکی زاده می شوم و از دیگری جاودانه. استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و مادری که تار مویی از او بیای من سیاه نماند. مقدس ترین واژه ها در لغت نامه دلم، مادر مهربانم که زندگیم را مدیون مهر و عطوفت آن می دانم. پدر، مهربانی مشفق، بردبار و حامی.

همسرم که نشانه لطف الهی در زندگی من است.

در پایان از تمام کسانی که در انجام این پژوهش مرا یاری نموده و از هیچ عملی دریغ ننموده‌اند، اما در اینجا نامی از آن‌ها برده نشده است، ضمن عرض پوزش فراوان صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم و توفیق روزافزون را برایشان خواستارم.

## تعهدنامه

اینجانب سعید فیض الهی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش فرآوری مواد معدنی دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات با استفاده از استخراج با حلال، بررسی اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها متعهد می‌شوم:

- تحقیقات این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محقق‌های دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا افراد دیگر برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

امضاء:

تاریخ

### نشر حق و نتایج مالکیت

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایان‌های، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. ین مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوط ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده:

رفتار استخراجی مس از محلول فروشویی سولفاته‌ی واقعی بدست آمده از مرحله‌ی هیپ لیچینگ کانه مس اکسیدی معدن چاه موسی بوسیله Chemorex CP 150 در کروزین مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش‌های استخراج با حلال پارامترهای مختلف شامل pH، دما، غلظت حلال آلی، نسبت فاز آبی به فاز آبی و زمان بررسی شد. مطالعه‌ی مقایسه‌ای نیز با استفاده از حلال‌های دیگر شامل D2EHPA و Cyanex 272 بر روی قابلیت استخراج Cu(II) انجام شد. Chemorex CP 150 عملکرد استخراجی موثر و انتخابی را برای مس با مقدار آهن استخراج شده کمتر از ۱۵ درصد نشان داد. همچنین نتایج نشان داد که بیش از ۶۶/۴ و ۹۶/۹۹ درصد مس در استخراج تک مرحله‌ای با استفاده از Chemorex CP 150 در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH ۲/۵ و زمان تماس ۲۰ دقیقه به ترتیب در نسبت‌های فاز آبی به آلی ۱:۱ و ۱:۴ به فاز آلی منتقل می‌شود. دیاگرام مک کیپ-تیل برای تخمین تعداد مراحل تئوریک استخراج بکار گرفته شد و نشان داد که دو مرحله استخراج برای بدست آوردن ماکزیمم مقدار مس در نسبت فاز ۱ به ۱ تحت شرایط ایتیمم نیاز است. مکانیسم فرآیند براساس داده‌های ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت که نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند استخراج ( $\Delta H=7.62$  kJ/mol) و اثرات نسبتاً پایین دما در تشکیل گونه‌های  $CuR_2$  بود. ترکیب‌های دوتایی استخراج کننده‌های دپا، سیانکس ۲۷۲ و Chemorex CP-150 بر درصد استخراج مس و آهن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که دپا و سیانکس ۲۷۲ میزان استخراج آهن بالایی دارند و توان استخراج مس را بطور انتخابی ندارند و ضمناً ترکیب دوتایی از این حلال‌ها تأثیر آنتاگونیستی بر استخراج مس دارند. استریپینگ مس از فاز آلی بدست آمده با استفاده از اسید سولفوریک انجام شد و نتایج نشان داد که ۹۹/۳۸ درصد مس می‌تواند با استفاده از ۱۶۵ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  در نسبت فاز آبی به آلی ۱:۲ پس از ۵ دقیقه زمان تماس بازیابی می‌شود.

**کلمات کلیدی:** معدن مس چاه موسی، بازیابی، محلول لیچینگ باردار (PLS)، استخراج با حلال، Chemorex CP-150، دیاگرام مک کیپ-تیل، استریپینگ

## فهرست مطالب

۱	فصل اول: کلیات
۱-۱	۱-۱- مقدمه و تعریف مساله
۵	۱-۲- معرفی معدن چاه موسی
۶	۱-۳- ضرورت انجام تحقیق
۷	۱-۴- ساختار پایان نامه
۹	فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته
۱۰	۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده قبلی
۲۱	۲-۲- جمع بندی
۲۳	فصل سوم: مواد و روش تحقیق
۲۴	۳-۱- تهیه و آماده سازی نمونه
۲۴	۳-۲- شناسایی نمونه
۲۴	۳-۳- مواد و روش اجرای آزمایشها
۲۴	۳-۳-۱- لوازم، دستگاهها و مواد
۲۶	۳-۳-۲- روش انجام آزمایش
۲۹	فصل چهارم: آزمایشها و نتایج
۳۰	۴-۱- مقدمه
۳۰	۴-۲- بررسی پارامترهای استخراج با حلال آلی
۳۰	۴-۲-۱- pH محلول
۳۲	۴-۲-۲- بررسی غلظت حلال آلی
۳۳	۴-۲-۳- بررسی تأثیر ترکیب استخراج کنندهها
۳۵	۴-۲-۳-۱- Acorga P50



۳۶	..... تأثیر دما و مطالعه‌ی مکانیزم استخراج ۴-۲-۴
۳۸	..... بررسی نسبت فاز آلی به فاز آبی ۴-۲-۵
۳۹	..... ایزوترم استخراج ۴-۳
۴۱	..... مطالعات بر روی مرحله استریپینگ فاز آلی ۴-۴
۴۵	..... فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادهای ۴۵
۴۶	..... ۵-۱- نمای کلی تحقیق ۴۶
۴۷	..... ۵-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال ۴۷
۴۷	..... ۵-۲-۱- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی Chemorex CP-150 ۴۷
	..... ۵-۲-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی استخراج با حلالهای آلی Cyanex و D2EHPA
۴۸	..... 272 ۴۸
۴۸	..... ۵-۳- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله ی استخراج با سیستم هم افزایی ۴۸
۴۹	..... ۵-۴- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله ی استریپینگ ۴۹
۴۹	..... ۵-۵- پیشنهادهای ۴۹
۵۱	..... منابع ۵۱

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱. تبادل یون های فلزی در زمان اختلاط دو فاز آبی و آلی ..... ۳
- شکل ۲-۱. شمای کلی عملیات استخراج با حلال [۳] ..... ۵
- شکل ۳-۱. نمایی از معدن چاه موسی ..... ۶
- شکل ۱-۳. مخلوط فاز آبی و آلی بعد از زمان جداسازی دو فاز ..... ۲۷
- شکل (۲-۳) نمایی کلی از فرآیند های آزمایشگاهی ..... ۲۸
- شکل ۱-۴. تأثیر pH بر درصد استخراج مس ..... ۳۱
- شکل ۲-۴. تأثیر غلظت Chemorex cp-150 و D2EHPA بر درصد استخراج مس ..... ۳۳
- شکل ۳-۴. تأثیر مخلوط حلال های Chemorex cp-150 و D2EHPA بر روی استخراج مس و آهن ..... ۳۴
- شکل ۴-۴. تأثیر مخلوط حلال های Cyanex 272 و D2EHPA بر روی استخراج مس و آهن ..... ۳۵
- شکل ۵-۴. تأثیر مخلوط حلال های Chemorex cp-150 و Cyanex 272 بر روی استخراج مس و آهن ..... ۳۵
- شکل ۶-۴. ساختار مولکولی Acorga P50 [۳۶] ..... ۳۶
- شکل ۷-۴. نحوه ی اتصال حلال Acorga P50 با یون مس [۳۶] ..... ۳۶
- شکل ۸-۴. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T) ..... ۳۸
- شکل ۹-۴. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج مس با حلال Chemorex CP-150 ۱۵ درصد در pH ۲/۵، دمای  $25 \pm 2$  درجه سانتی گراد و زمان تماس ۲۵ دقیقه ..... ۴۰
- شکل ۱۰-۴. نمودارهای سطح پاسخ نشاندهنده تأثیر دو متغیر بر بازیابی مس: (الف) غلظت اسید سولفوریک و زمان تماس؛ (ب) نسبت فاز و غلظت اسید سولفوریک؛ (پ) نسبت فاز و زمان تماس ..... ۴۳
- شکل ۱-۵. پارامتر های تاثیر گذار بر استخراج مس و بازه ی مورد بررسی عوامل ..... ۴۷

## فهرست جداول

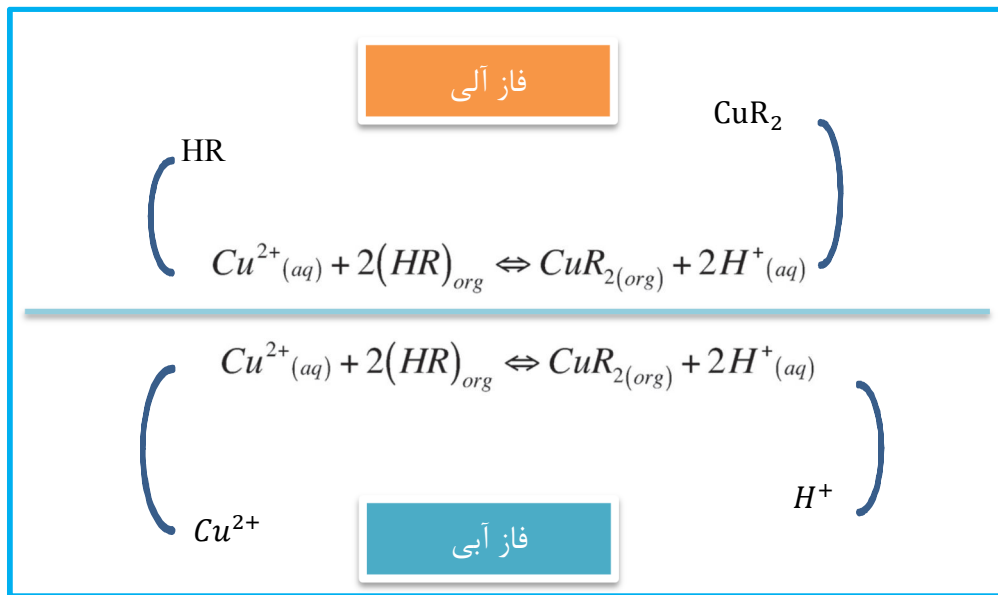
- جدول ۳-۱. نتایج آنالیز جذب اتمی نمونه تهیه شده از معدن چاه موسی ..... ۲۴
- جدول ۳-۲. مشخصات فیزیکی و شیمیایی حلال ها ..... ۲۵
- جدول (۳-۳) معادله واکنش های انجام شده در هر یک از فرآیندهای استخراج ..... ۲۸
- جدول ۴-۱. تاثیر نسبت فاز آلی به آبی بر استخراج مس ..... ۳۹
- جدول ۴-۲. تاثیر غلظت  $H_2SO_4$ ، نسبت فاز آبی به آلی و زمان تماس بر درصد بازیابی مس ..... ۴۲



# فصل اول: کلیات

## ۱-۱- مقدمه و تعریف مساله

فلز مس یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین فلزهای غیرآهنی و از فلزات سنگین است و با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی که دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد [۱]. کانه های اصلی مس، سولفیدها، اکسیدها و یا مخلوطی از سولفیدها و اکسیدها می‌باشند. مهم‌ترین ذخایر مس دنیا از نوع مخلوط سولفیدها و اکسیدها می‌باشند. که به صورت کانی سازی پراکنده کانه در خمیره سنگ باطله وجود دارند. کانه مخلوط اکسیدی و سولفیدی معمولاً با فلوتاسیون به دو بخش کنسانتره سولفیدی و اکسید کم عیار طبقه بندی می‌شوند. در حالی که کنسانتره سولفیدی غالباً به روش های پیرومتالورژی به عمل آورده می‌شوند کانه اکسیده به روش هیدرومتالورژی استحصال می‌شود. در برخی از فرآیندها قبل از بازیابی فلز محلول های لیچ، آنها را به یکی از روش های جذب سطحی روی ذغال چوب فعال شده، تبادل یونی و استخراج با حلال تغلیظ یا خالص می‌کنند. روش استخراج با حلال آلی یک فرآیند شیمیایی است که در این روش فلزات موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی فلزی با یک ماده آلی واکنش می‌کند و لذا اجزای فلز، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شوند. فلز در فاز آلی با اتم های کربن به صورت ترکیبات آلی فلزی پیوند ندارد اما با اکسیژن، ازت، گوگرد، یا هیدروژن با یک پیوند کوردینانسی (داتیو) ارتباط دارند. در ادامه دو فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا می‌شوند. مرحله بعدی فرآیند، تماس فاز آلی باگیری شده با محلول آبی است که قادر به انتقال و بازگرداندن فلز مورد نظر به فاز آبی می‌باشد. که واکنش شیمیایی عکس روش استخراج را استریپینگ گویند. فاز آبی که بدین ترتیب به دست می‌آید یک محلول خالص و غلیظ شده مناسب برای بازیابی فلز می‌باشد. فاز آلی حاصل نیز که از فلز تخلیه شده است، بازیافت و مجدداً مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲]. شکل (۱-۱) تبادل یون های فلزی در زمان اختلاط دو فاز آبی و آلی را نشان می‌دهد که برای مرحله استخراج با حلال و استریپینگ روند واکنش عکس همدیگر می‌باشد. همچنین R و  $CuR_2$  به ترتیب عامل استخراج کننده و کمپلکس حلال و فلز در فاز آلی می‌باشند.



شکل ۱-۱. تبادل یون های فلزی در زمان اختلاط دو فاز آبی و آلی

متداول ترین استخراج کننده‌ای که برای استخراج مس از محلول‌های لیچ در نظر گرفته می‌شود، (دی ۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید با علامت اختصار D2EHPA است که دارای فرمول شیمیایی  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4$  است. همچنین حلال‌هایی مانند LIX 84 نیز به طور گسترده برای استخراج مس استفاده می‌شود. گاهی حلال‌ها قدرت استخراج یک یون فلزی را به تنهایی ندارند، در صورتی که مخلوطی از آن‌ها این قدرت را دارد یا به عبارت دیگر قدرت استخراجی مخلوطی از حلال‌ها از مجموع قدرت استخراجی تک تک آن‌ها بیشتر است. این پدیده را سینرجیسم (Synergism) یا هم افزایی گویند، که برای انواعی از حلال‌های مخلوط مشاهده شده است و تحت شرایط معینی عکس حالت سینرجیسم، یعنی ضد سینرجیسم، یا اثر آنتاگونیستیک، اتفاق می‌افتد (۲).

فرایند بازیابی مس از ۳ فرآیند مجزای

- مرحله لیچینگ
  - قرار گرفتن کانی مس در محلول اسیدی
- مرحله استخراج با حلال
  - انتقال مس از مرحله لیچینگ به مرحله الکترووینینگ

○ انتقال اسید از الکترووینینگ به مرحله لیچینگ

● مرحله الکترووینینگ

○ انتقال مس از محلول به فلز

تشکیل شده است. در بعضی از فرآیندها مرحله استخراج با حلال با مشکل مواجه می شود که از

عمده ترین مشکلات استخراج با حلال می توان به موارد زیر اشاره کرد:

● وجود ذرات جامد در محلول لیچینگ

● مواد شیمیایی مورد استفاده برای جداسازی ذرات جامد از محلول لیچینگ

● غلظت فلز متغیر در محلول لیچینگ

شکل (۱-۲)، تصویر شماتیکی از بازیابی فلزات با روش استخراج با حلال را توصیف می کند. همان-

طور که در شکل نیز آورده شده است فاز آلی حاصل از فرآیند استخراج با حلال وارد مرحله

استریپینگ می شود. در فرآیند استریپینگ دو هدف پیگیری می شود:

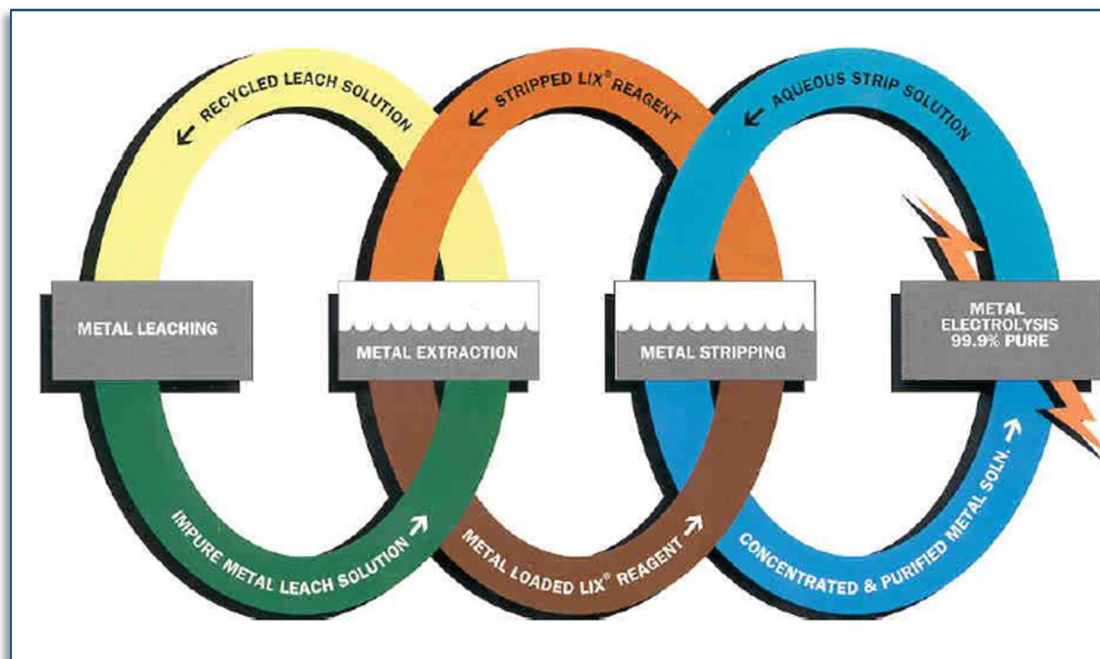
● بازیابی فلزات با ارزش از فاز آلی باردار

● تولید مجدد استخراج کننده و بازیافت آن

و فرآیند استریپینگ معمولاً به یکی از سه روش، شستشوی بازگشتی فاز آلی، رسوب مستقیم فلزات با

ارزش از فاز آلی و استریپینگ انتخابی، زمانی که فاز آلی بیش از یک فلز باشد صورت می پذیرد [۲].





شکل ۱-۲. شمای کلی عملیات استخراج با حلال [۳]

## ۱-۲- معرفی معدن چاه موسی

معدن چاه موسی در فاصله ی ۱۳۵ کیلومتری جنوب غرب شاهرود و ۱۵ کیلومتری شمال غرب روستای طرود، در استان سمنان قرار دارد. کانسار فلزی موجود در معدن، مس و سنگ میزبان آن اندزیت می باشد. کانه های موجود در معدن اکثراً کالکوپیریت، گالن، اسفالریت و کالامین می باشد. میزان استخراج سالیانه مس در این معدن ۱۵۰۰۰ تن و میزان کلی ذخیره آن در حدود ۱۸۰ هزار تن برآورد شده است. سنگ معدن منطقه چاه موسی اکسیدی بوده و عیار آن کمتر از یک درصد است. ماده معدنی در معدن چاه موسی بعد از استخراج به روش لیچنگ توده ای و با استفاده از فرآیند استخراج با حلال (SX) و استریپینگ وارد مرحله الکترووینینگ می شود [۴].



شکل ۱-۳. نمایی از معدن چاه موسی

### ۱-۳- ضرورت انجام تحقیق

امروزه تکنولوژی روش استخراج با حلال آلی دارای گسترش وسیع، مقبولیت خوب و راندمان بالایی است. استخراج با حلال مس برای بازیابی مس با خلوص بالا از محلول لیچینگ و برای کانی های سولفیدی، برخی کانه های کم عیار و مواد ثانویه بسیار مفید و روشی سریع و سازگار با محیط است و برای تصفیه محلول های آبی از ترکیبات مختلف می تواند مفید باشد. این روش به ویژه برای سطوح آلودگی خیلی بالا و هر جا که افزایش خلوص فلز مورد نظر باشد، کاربرد دارد. این روش که یکی از روش های هیدرومتالورژی است دارای ظرفیت زیاد، مکانیزم شیمیایی و سرعت بالایی می باشد و هزینه متوسط را شامل می شود و برای عناصر زیادی مانند اورانیوم، روی، مس و آهن حتی در عیارهای پایین نیز کاربرد دارد. از این رو، این تحقیق بر استخراج با حلال مس متمرکز می گردد. از طرفی از آنجاییکه گاهی استفاده از یک حلال کارایی لازم را ندارد، اما مخلوطی از حلال ها قدرت استخراجی و کارایی آن را افزایش می دهد. بنابراین در این تحقیق سعی می شود تا با یک استخراج کننده ی مناسب بتوان مس را از محلول لیچ سولفات مس استخراج نمود و پارامترهای موثر بر فرآیند شناسایی و

ارزیابی شوند. در این پایان‌نامه از حلال‌های D2EHPA، Cyanex 272 و Chemorex CP-150 به عنوان استخراج‌کننده‌ی مس استفاده می‌شوند. ضمناً اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم استخراج‌کننده‌ها بر بازیابی مس از محلول‌های لیچ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

#### ۱-۴- ساختار پایان‌نامه

ساختار این پایان‌نامه از پنج فصل تشکیل شده که در ادامه محتوای هر فصل به صورت مختصر آورده شده است. در فصل اول به مقدمه‌ای از تحقیق، ضرورت انجام آن و معرفی معدن مورد مطالعه پرداخته شد. برای به دست آوردن بینش دقیق‌تر و درکی روشن‌تر نسبت به مسئله تحقیق و زوایای آن و نیز شناخت خلأهای پژوهشی، در فصل دوم مروری بر کارهای انجام شده مرتبط با این تحقیق شرح داده شده است. فصل سوم تجهیزات و مواد مورد نیاز و همچنین روش‌های آزمایشگاهی به کار برده شده در این تحقیق را توصیف می‌کند. نتایج آزمایش‌های انجام شده و تجزیه و تحلیل آن‌ها موضوع مورد بحث فصل چهارم است و در پایان نتیجه‌گیری و پیشنهادها برای کارهای آتی در فصل پنجم ارائه خواهد شد.



# فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته

## ۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده قبلی

با توجه به اهداف تحقیق که بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات با استفاده از استخراج با حلال و بررسی اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها است، مهم‌ترین تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر در ادامه معرفی می‌شوند.

سول و هسکی (۱۹۹۵)، استخراج با حلال مس دو ظرفیتی را بوسیله‌ی سه استخراج کننده Cyanex 272، Cyanex 301 و Cyanex 302 به صورت جداگانه مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعاتشان نشان داد که استخراج کامل مس توسط Cyanex 301 و Cyanex 302 در pH صفر رخ می‌دهد و استخراج مس بوسیله‌ی Cyanex 272 با افزایش pH افزایش خواهد یافت [۵].

آلگواسیل و آلونسو در سال ۱۹۹۹ به بررسی بازیابی مس از محلول‌های آمونیوم و آمونیم سولفات با LIX 54 پرداختند. هدف از این بررسی استخراج Cu(II) توسط LIX 54 از سولفات آمونیوم با pH ۸.۵ بوده است. بعلاوه اثرات pH و یون فلز غلظت استخراج کننده نیز مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها گزارش دادند که مس با تشکیل گونه‌ی  $CuR_2$  در فاز آلی همراه است (R نشان دهنده‌ی استخراج کننده می‌باشد) که نشان دهنده‌ی مناسب بودن LIX 54 برای بازیابی مس از محلول‌های آمونیوم و آمونیم سولفات است. همچنین استخراج با حلال LIX 54 وابسته به pH بوده و حداکثر استخراج در pH های بالای ۳ می‌تواند اتفاق بیافتد. همچنین نتایج استخراج بیانگر امکان عالی استخراج مس در غلظت ۱۰ درصد LIX 54 از محلول‌های آمونیوم و آمونیم سولفات است و افزایش غلظت LIX 54 منجر به کاهش تعداد مراحل استخراج لازم برای مس از محلول می‌شود [۶].

آلگواسیل و همکاران (۲۰۰۲)، جداسازی مس از محلول اسیدهای نیترات و نیتریک با استفاده از استخراج کننده‌ی Acorga M 5640 مورد بررسی قرار دادند. در بررسی انجام شده عواملی مانند دما، pH محلول آبی و غلظت فلز و استخراج کننده بررسی شده است. نتایج به دست آمده از این بررسی‌ها حاکی از افزایش درصد استخراج با افزایش دما و نیز نشان دهنده‌ی تشکیل گونه‌های استخراج شده به

صورت  $\text{CuR}_2$  ( R قسمت فعال استخراج کننده) بوده است. همچنین نتایج نشان داد که ماکسیمم استخراج مس با Acorga M 5640 در غلظت ۰/۵ درصد و در pH های حدود ۲ اتفاق می افتد. مرحله-ی استریپینگ مس از فاز آلی شامل Acorga M 5640 نیز به راحتی با محلول های اسید سولفوریک ( به عنوان مثال: ۱۸۰ گرم بر لیتر ) صورت پذیرفت [۷].

وانگ تائو و یوکیو ناگاؤسا مطالعاتی در رابطه با استخراج مس از محلولهای آبی توسط D2MNPA در برخی رقیق کننده ها نظیر دودکان، تولوئن و اکتانول انجام دادند. مشاهدات آنها نشان داد که انواع کمپلکسهای مس استخراج شده شامل:  $\text{CuA}_{2.2}\text{HA}$  در دودکان،  $\text{CuA}_{2.3}\text{HA}$  در تولوئن و  $\text{CuA}_2$  در اکتانول، توسط حلال آلی مذکور تشکیل می گردد. 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 رقیقکننده های مذکور، از کارایی بیشتری برخوردار است [۸].

کنگلو و همکاران در سال ۲۰۰۳، بازیابی کبالت و روی از محلول سولفات مس با روش استخراج با حلال مورد بررسی قرار دادند. بررسی های انجام شده در این تحقیق عمدتاً شامل استخراج انتخابی مس با LIX 984، حذف آهن با رسوب و ته نشینی آن توسط  $\text{CaCO}_3$  و استخراج همزمان کبالت و روی با D2EHPA و در نهایت استریپینگ انتخابی کبالت و روی با اسید سولفوریک در غلظت های مختلف است. از مزایای این روش استفاده نکردن از استخراج کننده های جداگانه برای هر یک از فلزات کبالت و روی بود. در این تحقیق بیش از ۹۵٪ مس، ۹۰٪ کبالت و ۹۰٪ روی بازیابی شد [۹].

ساهیو و همکاران در سال ۲۰۰۴، بازیابی مس، نیکل و کبالت از محلول های فروشویی سولفیدی با روش استخراج با حلال مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعات محلول لیچ بدست آمده برای استخراج مس با عناصر دیگری مانند نیکل و کبالت همراه بود که به روش استخراج با حلال به جداسازی آن پرداخته شد. استخراج کننده های مورد استفاده در این بررسی Na-Cyanex 272 و LIX 84 بودند. در این بررسی مس با استفاده از LIX 84 در نفت سفید به عنوان رقیق کننده استخراج شد

و نیکل و کبالت با استفاده از سدیم Na-Cyanex 272 از محلول رافینت فاقد مس جداسازی شدند [۱۰].

لان و همکاران در سال ۲۰۰۵، استخراج با حلال مس و روی از محلول بیولیچینگ به دست آمده از ماده معدنی سولفیدی کم عیار را با استفاده از استخراج کننده های LIX984 و D2EHPA مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق تاثیر میزان استخراج کننده، pH محلول، نسبت فاز و زمان تعادل بررسی شد. نتایج بررسی نشان داد که استخراج کننده ی LIX984 استخراج انتخابی بالاتری برای مس نسبت به سایر فلزات (آهن و روی) دارد. میزان استخراج مس با LIX984 به بالاتر از ۹۷ درصد می رسد، در حالی است که درصد استخراج شده از روی و آهن با همین استخراج کننده کمتر از ۱/۶ درصد است. استخراج روی با استخراج کننده ی D2EHPA به علت مبادله کاتیونی ضعیفش کم بود و به همین دلیل سدیم با D2EHPA برای استخراج روی مورد استفاده قرار گرفت که درصد استخراج روی تحت این شرایط به بالای ۹۸ درصد رسید [۱۱].

ردی و پریا در سال ۲۰۰۵ در مورد توسعه فرآیند جداسازی مس (II)، نیکل (II) و روی (II) از محلول های سولفات با استفاده از LIX 84 I با روش استخراج با حلال بررسی و مطالعاتی انجام دادند. در این بررسی ها به گسترش و توسعه روش استخراج با حلال برای جداسازی و بازیابی نیکل، مس و روی با استفاده از LIX 84 I به عنوان یک استخراج کننده از محلول های سولفات پرداخته شد. نتایج نشان داد که استخراج فلزات به pH تعادلی فاز آبی بستگی دارد و با افزایش pH تعادلی درصد استخراج نیز افزایش می یابد. همچنین دیاگرام مک کیپ- تیل رسم شده برای طراحی تعداد مراحل تئوریک استخراج، نشان دهنده ی کافی بودن دو مرحله برای استخراج مس بود. بعلاوه یافته ها نشان داد که درصد استخراج مس در دو مرحله استخراج از روبرو با نسبت فاز آبی به آلی برابر ۵ به ۹۹/۴ درصد رسیده است. همچنین نتایج حاصل از شبیه سازی دو مرحله ای عملیات استریپینگ نشان داد که با استفاده از  $H_2SO_4$  و با نسبت فاز آلی به آبی ۱: ۱/۵، درصد بازیابی مس برابر ۹۹/۹۴ درصد بوده است.



از دیگر نتایج این بررسی درصد استخراج ۹۹/۴ نیکل در دو مرحله استخراج در pH برابر ۷/۵ و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱/۱ و نیز درصد استخراج ۹۹/۸۱ روی در دو مرحله استخراج در pH مساوی ۹ و در نسبت فاز برابر بوده است [۱۲].

تبادل استخراج مس با استخراج کننده ی D2EHPA در نفت سفید از محلول های حاوی استات توسط رن و همکاران در سال ۲۰۰۷ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که یون های استات می-توانند کارایی استخراج مس (II) را به میزان قابل توجهی افزایش دهند. ضریب توزیع به واسطه مکانیزم های مختلف استخراج و تشکیل گونه های پیچیده در فاز آلی به طور معنی داری بستگی به غلظت یون های استات و مقدار pH در فاز آبی دارد. ضریب توزیع حداکثر در مقدار اولیه pH ۴/۴۴ و غلظت یون استات ۰/۱۸ مول بر لیتر مشاهده شد. همچنین ضریب توزیع با افزایش دما و غلظت استخراج کننده در نفت سفید افزایش و با افزایش غلظت اولیه مس در فاز آبی کاهش یافت. در بهترین شرایط pH و غلظت یون استات، ضریب توزیع در استخراج تک مرحله ای بیشتر از ۹۹/۵ درصد بوده است. در فرآیند استریپینگ توانایی برگشت مس از فاز آلی برای سه اسید مختلف بررسی و کارایی آنها به صورت  $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$  گزارش شد [۱۳].

سارنگی و همکاران در سال ۲۰۰۷، جداسازی آهن، مس و روی از یک محلول مخلوط حاوی ۱۱/۸ کیلوگرم در متر مکعب آهن، ۲۴/۸ کیلوگرم در متر مکعب مس، ۰/۲۳ کیلوگرم در متر مکعب روی، ۳/۸ کیلوگرم در متر مکعب کبالت، ۳۵/۲ کیلوگرم در متر مکعب نیکل، ۱۷۶/۳ و ۴۸/۹ کیلوگرم در متر مکعب کلرید و سولفات با استفاده از استخراج کننده های LIX 841، TBP و Cyanex 923 مطالعه نمودند و به بررسی مراحل جدایش پرداختند. در مرحله اول آهن توسط دو مرحله جریان مخالف با نسبت فاز مساوی حاوی ۲۰ درصد TBP و MIBK ۱ مولار استخراج شد و در مرحله دوم و سوم نیز مس و روی به ترتیب با ۷۰ درصد LIX 841 و Cyanex 923 ۰/۰۵ مولار به صورت کامل جداسازی شدند [۱۴].

ردی و همکاران ( ۲۰۰۷ ) در بررسی بر روی استخراج و جدایش مس از محلول های لیچینگ سولفات حاوی ترکیباتی مانند آهن، مس، نیکل و کبالت با استفاده از حلال های LIX 84 و LIX 973N گزارش دادند که میزان استخراج مس در غلظت ۴۰ درصد حجمی استخراج کننده در کروژین برای LIX 973N حدود ۱۰ درصد بیشتر از LIX 84 است. ضمناً آن ها گزارش دادند که برای دستیابی به حداکثر میزان استخراج حدود ۹۵-۹۰ درصد با استخراج کننده های LIX 84 و LIX 973N به ترتیب به سه و دو مرحله استخراج نیاز است [۱۵].

فواد و همکاران در سال ۲۰۰۹ مطالعاتی بر روی جداسازی مس از محلول های سولفات آبی با مخلوطی از استخراج کننده های Cyanex 301 و LIX 984N انجام دادند. نتایج این مطالعات نشان داد که مخلوطی از Cyanex 301 و LIX 984N اثر سینرجیسی قابل توجهی نسبت به تک تک استخراج کننده ها دارد و افزایش قابل ملاحظه ای در استخراج مس رخ می دهد و حداکثر افزایش هم افزایی می تواند در نسبت Cyanex 301 به LIX 984N ۱ به ۱ بدست آید. دیگرام مک کیب- تیل نیز برای تعیین تعداد مراحل تئوریک استخراج استفاده شد که بیانگر کافی بودن دو مرحله استخراج برای دستیابی به حداکثر میزان مس بود. همچنین بررسی ها نشان داد که دما تأثیر زیادی بر استخراج مجزای استخراج کننده ها داشته و در سیستم استخراج با مخلوط Cyanex 301 و LIX 984N تأثیر گذار نبوده است [۱۶].

پانی گراحی و همکاران (۲۰۰۹)، به ارزیابی استخراج مس با استفاده از LIX 84-I و LIX 622N پرداخته اند. آن ها گزارش دادند که استخراج مس با افزایش pH تعادلی و غلظت استخراج کننده با هر دو حلال افزایش یافته است. همچنین بیان نمودند که در استخراج جریان از روبرو (جریان مخالف) میزان مس در رافینت با استفاده از استخراج کننده های LIX 84-I و LIX 622N به ترتیب برابر ۰/۰۳۲ و ۰/۰۱۵ کیلوگرم بر متر مکعب بوده است که به ترتیب بیانگر ۹۹/۷۵ و ۹۹/۸۸ درصد استخراج است. همچنین مطالعات انجام شده درباره ی استریپینگ در این تحقیق بیانگر افزایش مقدار

مس به دست آمده از محلول های آلی LIX 84-I و LIX 622N با افزایش مقدار  $H_2SO_4$  بوده است. از دیگر موارد پرداخته شده در این تحقیق بررسی کارایی برخی از رقیق کننده ها مانند زایلن، سیکلو هگزان، تولوئن، نفت سفید و ان هگزان در استخراج مس و اثر سینرجیسمی این رقیق کننده ها با حلال های آلی بود که یافته‌ها نشان داد در این بررسی زایلن کمترین و سیکلو هگزان بیشترین تاثیر را در کارایی استخراج با استخراج کننده ها داشته است [۱۷].

میشرا و دوی در سال ۲۰۱۰ مطالعاتی روی جدایش مس دو ظرفیتی از محلول اسید هیدرو کلریک با Cyanex 921 انجام داده اند. در این مطالعه اثر غلظت اسید هیدروکلریک، غلظت استخراج کننده و غلظت کلرید بر استخراج مس مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج نشان دهنده استخراج مس در غلظت های پایین ۰/۵ مولار Cyanex 921 و ۵ مولار HCl است [۱۸].

آگاروال و همکاران (۲۰۱۰)، مطالعاتی بر روی جداسازی و بازیابی مس از محلول فروشویی روی با روش استخراج با حلال با استفاده از Acorga M5640 انجام دادند. در این تحقیق جداسازی مس از محلول لیجینگ روی بدست آمده از سولفات فریک حاصل از کنسانتره صنعتی اسفالریت بررسی شد. حلال مورد استفاده Acorga M5640 بود و برای اصلاح فرمولاسیون از Isotridecanol استفاده شد تا روند کلی بهبود یابد. همچنین در این فرآیند از الکل نیز استفاده شد که تأثیر چندانی در انتقال مس نداشته است. از عوامل دیگری که در این تحقیق به بررسی آن پرداخته شده است می توان به دما و pH نیز اشاره کرد که بهترین pH برای استخراج مس ۱/۳۵ بود و افزایش دما تأثیر زیادی در استخراج داشت و بیشترین مقدار استخراج به ترتیب در مقادیر ۲۰ و ۱۰ درصد از Acorga M5640 و Isotridecanol بدست آمد [۱۹].

استازاک و همکاران (۲۰۱۲)، مطالعاتی را بر روی استخراج محلول های سولفات مس به وسیله استخراج با حلال و توسط استخراج کننده ی Na-Cyanex 272 داشته اند. آن‌ها در این مطالعه به بررسی تفاوت های بین Cyanex 272 و Na-Cyanex 272 پرداخته‌اند. نتایج بررسی‌ها نشان

دهنده‌ی نسبت توزیع بیشتر در pH های بالاتر، سطح فعالیت بالاتر و در نتیجه استخراج بیشتر مس توسط Na-Cyanex 272 نسبت به استخراج کننده ی Cyanex 272 است [۲۰].

دوی و میشرا در سال ۲۰۱۲ استخراج Cu(II) از محلول های کلریدی را توسط Cyanex 923 در نفت سفید مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. در این بررسی عواملی مانند غلظت استخراج کننده، زمان تعادل، غلظت اسید، غلظت یون کلرید، اثر یون های مختلف فلز و اثر دما بررسی شد. نتایج بدست آمده از این تحقیقات نشان داد که استخراج مس با افزایش غلظت HCl تا ۶/۵ مولار افزایش می یابد و پس از آن روند کاهشی را دنبال می کند. نتایج این بررسی همچنین نشان دهنده ی افزایش درصد استخراج با افزایش درصد Cyanex 923 است. بعلاوه ۹۴/۴ درصد مس با ۰/۴ مولار Cyanex 923 و ۹۷/۵ درصد به ازای ۱ مولار Cyanex 923 استخراج شد. مقایسه قدرت استخراجی بین Cyanex 923 و Cyanex 921 نشان داد که Cyanex 923 کارایی استخراج بهتری برای Cu(II) نسبت به Cyanex 921 در محیط کلریدی دارا است. در مورد اثر بخشی یون های خارجی بر درصد استخراج، یون  $Fe^{2+}$  باعث افزایش و یون  $Mn^{2+}$  باعث کاهش درصد استخراج آن شده است و یون های  $Ni^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  تأثیر قابل توجهی در استخراج مس نداشته اند [۲۱].

ال امری و همکاران (۲۰۱۳)، بر روی پروژه ای در یکی از معادن مراکش که محلول لیچینگ آن حاوی کنسانتره کالکوپریتی بوده است، مطالعاتی انجام داده اند. محلول لیچینگ مورد بررسی در این پژوهش حاوی ۱۹/۳ گرم بر متر مکعب مس، ۱۸/۱ گرم بر متر مکعب آهن، ۴/۵ گرم بر متر مکعب روی و ۰/۰۳ گرم بر متر مکعب سرب بوده است. در این پروژه استخراج مناسب مس از محلول لیچینگ به علت انتخابی عمل کردن Acorga M539 نسبت به سایر حلال ها مورد تأیید قرار گرفت و در حضور Escaid 110، به عنوان رقیق کننده مورد استفاده قرار گرفت. دیاگرام مک کیب - تیل برای تعیین تعداد مراحل تئوریک استخراج رسم شد و نشان داد که فرآیند استخراج در pH ۱/۷ به سه مرحله استخراج نیاز دارد. همچنین بررسی های نشان داد تعداد مراحل استخراج برای فرآیند

استخراج با حلال مس از ۶ مرحله استخراج در pH ۰/۶ به سه مرحله استخراج در pH ۱/۷ با درصد استخراج ۹۴ درصد کاهش یافته است. علاوه بر این، مرحله ی استریپینگ فاز آلی به راحتی با محلول اسید سولفوریک ۲ مولار قابل انجام بوده است [۲۲].

لو و دریزینگر (۲۰۱۳)، مطالعاتی را بر روی استخراج با حلال مس از محلول کلریدی با استفاده از چهار نوع استخراج کننده ی مختلف از خانواده ی LIX شامل LIX84-I, LIX612N-LV, XI-04003 و LIX984N انجام دادند و به بررسی ایزوترم استخراج پرداختند. نتایج این مطالعه تغییرات سریع استخراج مس در pH های کمتر از ۰/۵ و تغییرات کند آن را در pH های بالای ۰/۵ نشان داد. همچنین ظرفیت بارگذاری مس را برای چهار استخراج کننده ی خانواده LIX به صورت  $LIX984N > LIX612N-LV, XI04003 > LIX84-I$  بود [۲۳].

لی و همکاران (۲۰۱۵)، استخراج و جداسازی ایندیوم و مس از محلول های فروشویی حاوی روی با استفاده از روش استخراج با حلال مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه استخراج با حلال و جداسازی ایندیوم و مس از محلول های حاوی غلظت بالای روی و آهن مورد بررسی قرار گرفت. استخراج کننده های مورد استفاده در این بررسی برای استخراج ایندیوم و مس Acorga M5640 و D2EHPA بوده است. نتایج بررسی بیانگر ۹۵/۴ درصد استخراج مس به ازای ۱۵ درصد D2EHPA در سه مرحله استخراج و با نسبت فاز آبی به آلی برابر ۶/۱ بوده است. مرحله استریپینگ ایندیوم با ۴ مولار از اسید HCl در سه مرحله استخراج جریان از روبرو بازیابی انجام شد. همچنین نتایج به دست آمده از استخراج مس از محلول فاقد ایندیوم با غلظت ۱۵ درصد از استخراج کننده ی Acorga M5640 و در سه مرحله استخراج با نسبت فاز آبی به آلی مساوی ۲/۱ بیانگر ۹۵/۵ درصد استخراج مس بوده است. بعلاوه در مرحله جداسازی از فاز آلی شامل Acorga M5640 مس توسط ۱۸۰ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  محلول الکترولیتی حاوی ۲۵ گرم بر لیتر مس بدست آمد [۲۴].

چنگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر بررسی بازیابی نیکل، کبالت، مس و روی در محلول‌های حاوی سولفات و کلرید با استفاده از سینرجیسم استخراج با حلال متمرکز شدند. آن‌ها به بررسی سیستم‌های سینرجیسم استخراج با حلال که توسط گروه استخراج با حلال CSIRO استرالیا برای بازیابی از محلول‌های اشباع سولفوریک و کلریدی طراحی شده، پرداختند. از سیستم‌های طراحی که توسط این تیم مورد بررسی قرار گرفته شده است می‌توان به سیستم Versace 10 و CLX50 برای جداسازی نیکل از Ca در محلول‌های سولفات، سیستم Versic 10 و 4PC برای جداسازی Ni و Co از Mn، Mg و Ca در محلول‌های سولفات، سیستم Cyanex 471X و HRJ-4277 برای جداسازی Zn از سدیم در محلول‌های حاوی سولفات، سیستم Versace 10 و LIX63 برای جداسازی Co از Mn، Mg و Ca در محلول‌های حاوی سولفات، سیستم Versace 10، LIX63 و TBP برای جداسازی Ni و Co از Mn، Mg و Ca در محلول‌های سولفات، سیستم Versace 10 و LIX63 برای جداسازی کبالت از نیکل در محلول‌های سولفات با تفاوت سینتیک، سیستم Cyanex 272 و LIX84 برای جداسازی Cu، Fe و Zn از Ni و Co در محلول‌های حاوی سولفات، سیستم Versace 10، LIX63 و TBP برای بازیابی Cu و Ni از محلول‌های قوی کلرید و سیستم Versace 10 و LIX63 برای جدا کردن Cu از Fe در محلول‌های کلریدی قوی اشاره کرد [۲۵].

سامبوتلا و همکاران در سال ۲۰۱۶ بررسی مقایسه‌ای بر روی حلال‌های آلی برای استخراج مس از محلول کربنات آمونیوم انجام دادند. در این بررسی برای استخراج مس از استخراج‌کننده‌های LIX-54، cinnamate و  $\beta$  diketone استفاده شد و دیاگرام مک کیب-تیل برای هر کدام از استخراج‌کننده‌ها تهیه شد. در این بررسی مشخص شد که در فرآیند استخراج با حلال، مخلوطی از cinnamate و  $\beta$  diketone می‌تواند جایگزین LIX-54 شود که این تغییر افزایش ۳۳ درصدی تولید سولفات مس را در پی دارد [۲۶].

جداسازی مس از محلول های بیولیچینگ حاوی مس، نیکل و کبالت کم عیار با روش استخراج با حلال، توسط سادت و همکاران در سال ۲۰۱۶ انجام شد. در این تحقیق از استخراج کننده ی Chemorex CP-150 استفاده شد و تاثیر پارامتر هایی مانند pH، زمان تماس، غلظت استخراج کننده، غلظت یون فلز و نسبت فاز آلی به آبی در استخراج مس مورد بررسی قرار گرفت. ضمناً دیاگرام مک کیب - تیل برای تعیین تعداد مراحل تئوریک فرآیند استخراج استفاده شد که بیانگر یک مرحله استخراج بود که با شبیه سازی فرآیند میزان استخراج بیش از ۹۹ درصد به دست آمد. در این مطالعات، فرآیند استخراج مس بعد از مرحله ی حذف آهن و به صورت دو مرحله با غلظت استخراج کننده ۱۰ درصد، نسبت فاز آبی به فاز آلی ۲:۱، pH ۲/۳، زمان همزدن ۲ دقیقه و غلظت یون های فلزی برابر با ۰/۷۶ گرم بر لیتر مس، ۰/۳۶ گرم بر لیتر نیکل، ۰/۲۰ گرم بر لیتر کبالت و ۰/۲ گرم بر لیتر آهن انجام شده است [۲۷].

کسایی و همکاران (۲۰۱۷)، مطالعات سینتیکی بر روی استخراج با حلال مس از محلول سولفات با استفاده از استخراج کننده ی Cupromex-3302 و با بهره گیری از یک سلول لوئیس برای تشخیص مکانیزم استخراج انجام دادند. در این مطالعات اثر پارامترهای مختلف مانند سرعت همزدن، دما، ناحیه سطح تماس، غلظت استخراج کننده، غلظت مس ورودی و pH فاز آبی بررسی شد. نتایج این مطالعات بیانگر نسبت مستقیم استخراج مس با غلظت مس ورودی و غلظت استخراج کننده و نسبت معکوس آن با غلظت  $H^+$  بود. همچنین افزایش دما در این مطالعات باعث افزایش درصد استخراج شد و انرژی فعالسازی ۱۵/۲ کیلو ژول بر مول بدست آمد که این مقدار بیانگر کنترل استخراج مس در این سیستم به وسیله مکانیزم نفوذ بود [۲۸].

تأثیر مشخصات فیزیکی و شیمیایی رقیق کننده بر روش استخراج با حلال مس توسط استخراج کننده 5-nonylsalicylaldoxime عنوان مقاله ای است که در سال ۲۰۱۷ توسط حیدری مفرد و جوانشیر انجام شده است. در این تحقیق پارامترهای مؤثر بر کیفیت رقیق کننده در استخراج با حلال

مس توسط CP150 بررسی شد. حلالهایی با میزان آروماتیک متفاوت (۳۵-۵ درصد) تهیه شده و مقایسه پارامترهای استخراجی ( سینتیک، ظرفیت، فاکتور انتقال آهن، زمان جدایش و ماندگی فازی) در حضور این ترکیبات، نشان داد که انتخاب رقیق کننده آروماتیک باعث بهبود جدایش فازها می شود؛ به طوری که با افزایش محتوای آروماتیک رقیق کننده از ۵ درصد به ۳۵ درصد، زمان جدایش و ماندگی فازی نصف می شود؛ اما سینتیک فرایند کند می شود. همچنین در این مقاله نفت سفید و برشهای نفتی ریسول ۸۴۰۱ و ریسول ۸۴۱۱ در نسبت های مختلف ترکیب شده و بعد از اندازه گیری محتوای آروماتیک، چگالی، ویسکوزیته و کشش سطحی هر ترکیب، تستهای استاندارد استخراج با حلال ناپیوسته انجام شد [۲۹].

تاندا و همکاران (۲۰۱۷) بازیابی مس از محلول های فروشویی حاوی گلیسین را با استفاده از Mextral 84H و Mextral 54-100 در نفت سفید بررسی نمودند. نتایج نشان داد که ۹۹/۹ درصد مس با ۵ درصد از Mextral 84H و ۹۵/۸۷ درصد مس با ۱۰ درصد از استخراج کننده ی Mextral 54-100 در دمای اتاق و در یک نسبت فاز آبی به آلی (A:O) برابر ۲:۱ بدست آمد. همچنین بررسی های انجام شده بر روی دما در محدوده ی ۲۰-۴۰ درجه سانتیگراد نشان داد که تاثیری بر درصد استخراج مس توسط هیچ یک از استخراج کننده ها ندارد. همچنین نتایج نشان داد که افزایش pH محلول آبی باعث بهبود اندکی در کارایی Mextral 54-100 شده و برای استخراج کننده ی Mextral 84H بی تاثیر است. بعلاوه افزایش نسبت گلیسین به مس در نسبت ۱۶:۱ باعث کاهش ۴ درصدی استخراج مس با حلال Mextral 54-100 می شود و تاثیر چندانی بر روی Mextral 84H ندارد [۳۰].

مشخصات کراد و پارامترهای موثر بر آن در فرآیند استخراج حلالی در سال ۲۰۱۷ توسط کیانی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله ترکیب مزاحم کراد که به صورت امولسیون پایدار از ترکیب ذرات بسیار ریز جامد، محلول آلی و محلول آبی در حین فرآیند استخراج حلالی تشکیل می شود، مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی ها به منظور شناخت ترکیب کراد از آنالیز XRD و XRF استفاده شده است. تأثیر pH محلول باردار بر روی درصد استخراج مس، مقدار کراد و توزیع فازها



در کرد پارامترهایی است که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر مقدار کراد و دور همزن بر زمان جدایش و در دام افتادگی فازها بررسی و سپس امکان بازیابی محلول آلی در دام افتاده با استفاده از سانتریفیوژ بررسی شد. نتیجه ی آنالیزهای XRD و XRF نشان داده است که ذرات سیلیسی بیشترین بخش کراد را تشکیل داده اند. با افزایش pH، درصد استخراج مس، مقدار کراد و توزیع جامد در کراد افزایش یافته است. در شرایط بهینه ی استخراج مس در نسبت آلی به آب برابر ۱ و pH ۳/۱۷، میزان کراد نسبت به مجموع نسبت فاز آبی و آلی ۰/۹۷ درصد به دست آمده است. کمترین مقدار کراد در pH ۱/۵ معادل ۰/۵۲ درصد حجمی به دست آمده است. با افزایش مقدار کراد و دور همزن زمان جدایش و در دام افتادگی فازها افزایش یافته و در بهترین حالت در دور همزدن ۳۵۰ دور بر دقیقه و نسبت حجمی ۵ درصد کراد، مقدار بازیابی فاز آبی معادل ۸۸ درصد به دست آمد است. به منظور بازیابی فاز آلی از کراد، از آزمایش سانتریفیوژ استفاده شد. در بهترین حالت در سرعت ۱۵۰۰ دور بر دقیقه پس از ۱۵ دقیقه، ۸۹/۶ درصد فاز آلی بازیابی شد است [۳۱].

## ۲-۲- جمع بندی

مروری بر این تحقیقات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش‌های فراوانی در زمینه استحصال مس از محلول‌های فروشویی مختلف مانند کلرید، سولفات و آمونیوم با استفاده از روش استخراج با حلال مس از محلول‌های مصنوعی و هم صنعتی انجام شده است که نشان از راندمان بالا و سریع این فرآیند است. اما علی‌رغم این تحقیقات، همچنان تحقیقات فراوانی در خصوص بحث سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها به دلیل ساختارهای پیچیده مولکولی استخراج کننده‌ها و همچنین افزایش یا کاهش کارایی در هنگام ترکیب استخراج کننده‌ها انجام می‌شود. و از طرفی به خاطر ارزش و کاربرد فراوان فلز مس بخصوص با کم شدن منابع و روی آوردن به منابع کم عیار این فلز، این پایان‌نامه بر روی بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات با استفاده از استخراج با حلال و همچنین بررسی اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها متمرکز شده است. بنابراین هدف این پایان‌نامه

بررسی تاثیر استخراج کننده ها شامل دپا، سیانکس ۲۷۲ و لیکس و تاثیر هم افزایی یا اثر آنتاگونیستیک حلال ها بر استخراج مس از محلول لیچ سولفات می باشد.

# فصل سوم: مواد و روش تحقیق

### ۳-۱- تهیه و آماده سازی نمونه

نمونه محلول لیچینگ سولفات‌ها مورد استفاده در این پایان‌نامه از مرحله‌ی هیپ لیچینگ کانه اکسیده مس معدن چاه موسی در استان سمنان بدست آورده شد. در این معدن، عیار مس آن به ۰/۸ درصد می‌رسد و پس از استخراج به روش لیچینگ توده‌ای فروشویی می‌شود و با استفاده از روش استخراج با حلال، مس از محلول آبی استخراج و توسط استخراج کننده وارد فاز آلی می‌شود. محلول لیچینگ تهیه شده از معدن چاه موسی برای مشخص شدن درصد فلزات موجود در آن، به آزمایشگاه جذب اتمی برای آنالیز نمونه فرستاده شد. بعد از آنالیز نمونه و مشخص شدن درصد فلزات موجود در فاز آبی، این محلول وارد مرحله استخراج با حلال شد. در این مرحله تأثیر استخراج کننده‌های استفاده شده در این پایان‌نامه و عوامل موثر بر استخراج با حلال مس، مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۲- شناسایی نمونه

آنالیز جذب اتمی از محلول لیچینگ معدن چاه موسی برای مشخص کردن درصد فلزات فاز آبی انجام شد. این آنالیزها در آزمایشگاه جذب اتمی آزمایشگاه دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد که نتایج در جدول ۳-۱ گزارش شدند.

جدول ۳-۱. نتایج آنالیز جذب اتمی نمونه محلول لیچ تهیه شده از معدن چاه موسی

غلظت Cu	غلظت Fe	pH
۲/۱۴	۰/۷۲	<۰/۵

تمام غلظت‌ها در جدول بالا بر حسب گرم بر لیتر می‌باشد.

### ۳-۳- مواد و روش اجرای آزمایش‌ها

#### ۳-۳-۱- لوازم، دستگاه‌ها و مواد

در آزمایش‌های استخراج با حلال مس از لوازم آزمایشگاهی زیر استفاده شده است.

- بشر، ارلن، پیپت و بالن حجمی ژوزه (در حجم‌های مختلف)
- استوانه مدرج (۱۰۰ میلی لیتری)
- ظروف پلاستیکی برای نگهداری نمونه (۶۰ میلی لیتری)
- همزن مغناطیسی
- صفحه داغ سه تایی (Hot plate and magnetic stirrer HSD150-03P)
- pH متر
- ترازو
- پوآر دستی و خودکار

مواد شیمیایی به کار رفته شده نیز شامل موارد زیر است:

- Chemorex CP-150
- دپا (D2EHPA)
- سیانکس ۲۷۲ (Cyanex 272)
- کروزیل ۰/۹۸ – ۰/۹۵
- اسید سولفوریک با خلوص ۹۶-۹۸ درصد
- سود سوزآور به عنوان تنظیم کننده pH

مشخصات فیزیکی و شیمیایی استخراج کننده‌های مورد استفاده در جدول ۲-۳ نشان داده شده است:

جدول ۲-۳. مشخصات فیزیکی و شیمیایی حلال‌های مورد استفاده

حلال	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	دانسیته
Chemorex CP-150	$C_{16}H_{25}NO_2$	۲۶۳/۳۸	۰/۹۵- ۰/۹۷
دپا	$C_{16}H_{35}O_4P$	۳۲۲/۴	۰/۹۷
سیانکس ۲۷۲	$(C_8H_{17})_2PO_2H$	۲۹۰/۴۲	۰/۹۲

واحد وزن مولکولی و دانسیته به ترتیب گرم بر مول و گرم بر سانتی متر مکعب است.

### ۳-۳-۲- روش انجام آزمایش

آزمایش‌ها طی دو مرحله مجزا انجام شد:

۱. آزمایش‌های استخراج با حلال

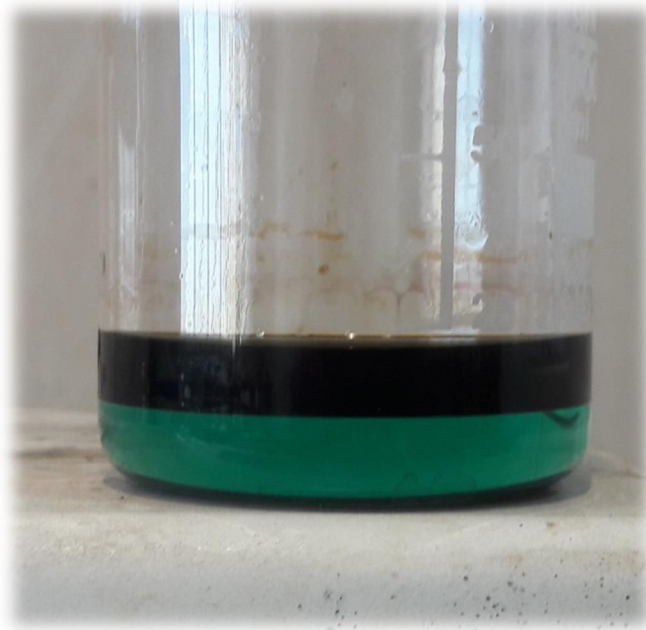
۲. آزمایش‌های استریپینگ

۱. محلول لیچینگ تهیه شده از معدن چاه موسی به عنوان فاز آبی برای آزمایش‌های استخراج با حلال مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمایش‌ها فاز آلی ترکیبی از استخراج کننده‌های اشاره شده در قسمت مواد شیمیایی همین پایان نامه و کروزین به عنوان رقیق کننده است. غلظت استخراج کننده با توجه به آزمایش متفاوت بود. شروع آزمایش‌ها با انتقال فاز آبی به درون بشر و افزودن  $\text{NaOH}$  ۲ مولار برای تنظیم pH مورد نظر آغاز شد. در مرحله دوم فاز آلی که ترکیبی از حلال و کروزین است، به نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ به آن افزوده شد. زمان همزنی در آزمایش‌ها متفاوت اما دور همزدن در تمام مراحل آزمایش برابر ۵۲۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. بعد از انجام آزمایش مخلوط فاز آبی و آلی به مدت ۱۰ دقیقه کنار گذاشته شد تا ترکیب فاز آبی و آلی از همدیگر کاملاً جدا شوند. شکل (۳-۱) مخلوط فاز آبی و آلی را پس از زمان ۱۰ دقیقه برای جداسازی در کنار یکدیگر نشان می‌دهد. بعد از جداسازی دو فاز آبی و آلی از یکدیگر، فاز آبی به منظور انجام آنالیز جذب اتمی به داخل ظرف نمونه و سپس به آزمایشگاه جذب اتمی منتقل شد. با استفاده از موازنه جرمی و بدست آوردن اختلاف غلظت فلز قبل از آزمایش و غلظت فلز در فاز آبی می‌توان به غلظت فلز در فاز آلی رسید.

$$[Cu]_{0rg} = [Cu]_{initial} - [Cu]_{aq} \quad (3-1)$$

درصد استخراج فلز از فاز آبی به فاز آلی نیز با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$E = \frac{w - w_1}{w} \times 100 \quad (3-2)$$

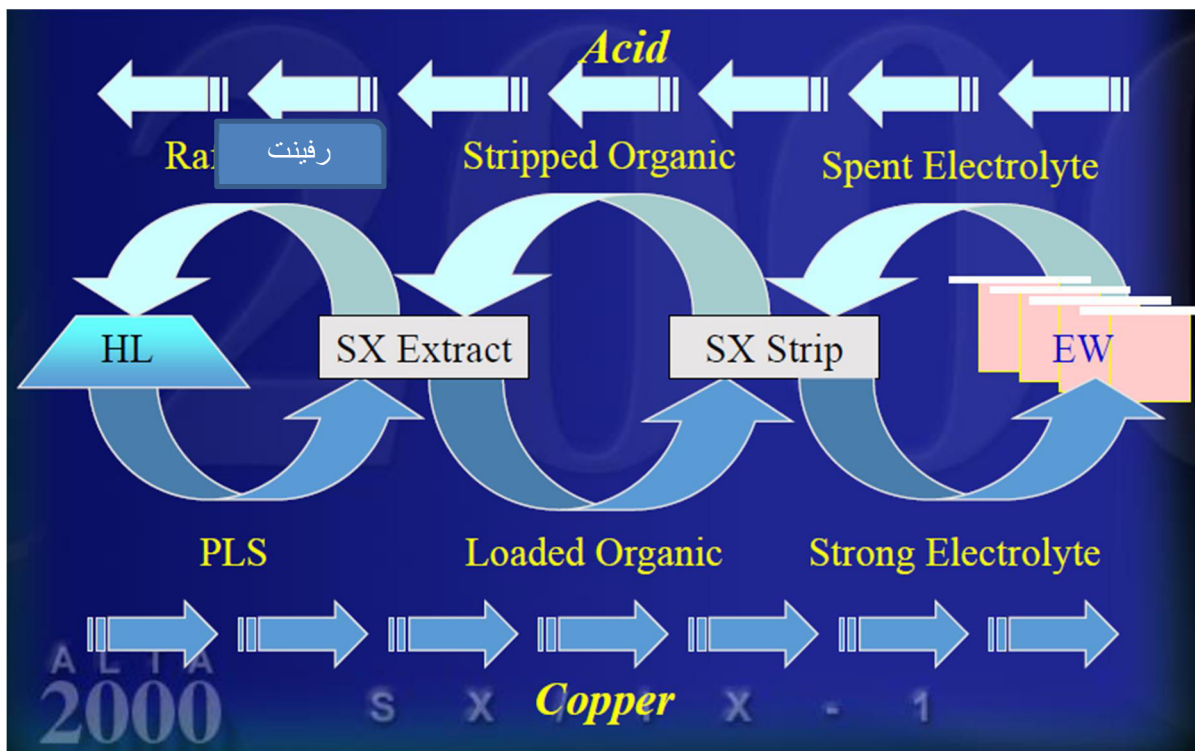


شکل ۳-۱. مخلوط فاز آبی و آلی بعد از زمان جداسازی دو فاز

۲. در قسمت دوم از آزمایش‌ها که مربوط به مرحله استریپینگ می باشد، فاز آلی بدست آمده در شرایط بهینه از فرآیند استخراج با حلال در درون بشر قرار گرفت و با غلظت، زمان همزدن و نسبت فاز آلی به آبی مختلف از اسید سولفوریک به عنوان فاز آبی با سرعت همزنی ۵۲۰ دور در دقیقه آزمایش‌های استریپینگ انجام شد. پس از اتمام زمان همزنی محلول ترکیب شده از فاز آبی و آلی به مدت ۱۰ دقیقه همانند مرحله‌ی استخراج با حلال کنار گذاشته شد تا این دو فاز از همدیگر به صورت کامل جدا شوند. سپس فاز آبی بدست آمده برای انجام آنالیز جذب اتمی به آزمایشگاه منتقل گردید. غلظت عناصر به دست آمده از نتایج آزمایش جذب اتمی بیانگر مقدار فلز بازیابی شده در مرحله‌ی استریپینگ است. معادله واکنش‌های انجام شده در هر یک از فرآیندها در جدول (۳-۳) نشان داده شده است. همچنین شکل (۲-۳) نمایی کلی از نحوه‌ی انجام فرآیندهای آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۳) معادله واکنش های انجام شده در هر یک از فرآیندهای استخراج [۳۲]

$\text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	لیچینگ
$\text{CuSO}_4 + 2\text{LH}_{(\text{org})} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})_2]_{(\text{org})} + \text{H}_2\text{SO}_4$	استخراج با حلال
$[\text{Cu}(\text{L})_2]_{(\text{org})} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 2\text{LH}_{(\text{org})}$	استریپینگ
$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Cu}$	الکترولیز
$\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	کل



شکل (۳-۲) نمایی کلی از فرآیندهای آزمایشگاهی



# فصل چهارم: آزمایش‌ها و نتایج

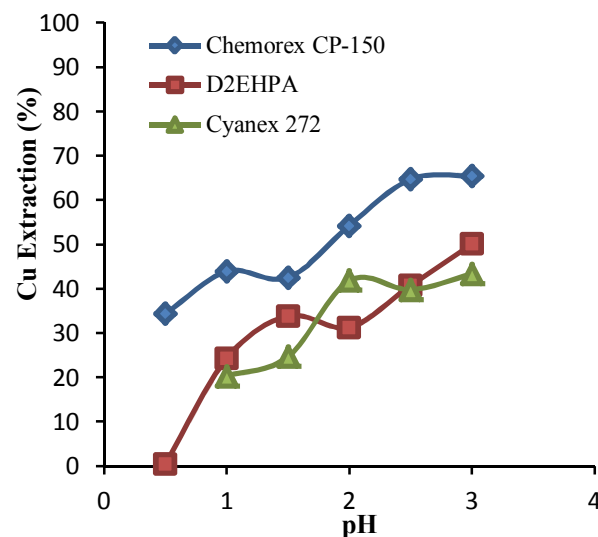
با توجه به هدف نهایی تحقیق که بازیابی مس از محلول لیچینگ سولفات است. این تحقیق در دو فاز کاری کاملاً مجزا انجام شده است. مرحله ی اول شامل بخش استخراج با حلال و اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها و همچنین بررسی عوامل مؤثر مختلف مانند pH، دما، غلظت استخراج کننده و نسبت فاز آبی به آلی می باشد. بخش اول بخاطر نیاز به بررسی کامل و دقیق پارامتر های مؤثر بر استخراج با حلال، به روش کلاسیک تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامتر ها در محدوده خاص، انجام شده است و ترتیب بررسی پارامتر ها به ترتیب pH، غلظت استخراج کننده، دما و نسبت فاز آلی به آبی بوده است. مرحله دوم شامل مرحله استریپینگ و بازیابی مس از فاز آلی می باشد. در این بخش عامل استریپینگ اسید سولفوریک و عوامل بررسی شده به ترتیب غلظت اسید، زمان همزدن و نسبت فاز آبی به آلی می باشد و بهینه سازی پارامتر های مؤثر بر مرحله استریپینگ به روش کلاسیک بررسی شده و برای نشان دادن تأثیر پارامتر ها از روش طراحی آماری و آزمایش ها و مدل سطح پاسخ (RSM)-طرح D-optimal استفاده شده است.

#### ۴-۲- بررسی پارامتر های استخراج با حلال آلی

##### ۴-۲-۱- pH محلول

حلال های آلی Chemorex CP-150، D2EHPA و Cyanex 272 در کروژین به عنوان رقیق کننده برای استخراج با حلال مس از محلول لیچ سولفیدی در pH های مختلف در غلظت حلال، دما، نسبت فاز آلی به آبی و دور هم زدن ثابت استفاده شدند و پس از انجام آزمایش‌ها و تعیین درصد استخراج، pH بهینه مشخص شد. علاوه بر این لازم به ذکر است که محدوده های pH مورد بررسی برای هر حلال آلی طبق مطالعات انجام شده و کارهای صورت گرفته در مقالات محققان قبلی در نظر گرفته شده است [۱۳، ۲۷، ۳۴]. برای حلال های آلی Chemorex CP-150 و D2EHPA با غلظت ۱۰ درصد pH های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ و برای حلال آلی Cyanex 272 با غلظت ۰/۲۵ مولار pH

های ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش‌ها نسبت فاز آلی به آبی ثابت و برابر ۱ بوده است و از هر کدام از فازها برابر ۱۰ میلی لیتر استفاده شد. آزمایش‌ها با استفاده از همزن مغناطیسی با دور همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد در مدت ۲۰ دقیقه انجام شدند. پس از اتمام آزمایش و مدت زمان جدایش ۱۰ دقیقه، فاز آبی برای آنالیز محتوی مس به جذب اتمی ارسال شد. غلظت فلز مس در فاز آلی با استفاده از اختلاف غلظت آن در فاز آبی قبل و بعد از استخراج با حلال، با استفاده از موازنه جرم محاسبه شد و پس از محاسبه‌ی درصد استخراج، نمودار درصد استخراج نسبت به تغییرات pH رسم شد. شکل ۴-۱ که تاثیر pH بر روی درصد استخراج مس از محلول لیچ باردار (PLS) را نشان می دهد.



شکل ۴-۱. تاثیر pH بر درصد استخراج مس

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، درصد استخراج مس با حلال‌های D2EHPA و Cyanex 272 با افزایش pH در محدوده‌ی مورد بررسی افزایش یافته است که این رفتار جزو مشخصات اکثر استخراج‌کننده‌های اسیدی و کاتیونی است. همچنین مشاهده می‌شود که درصدهای استخراج با حلال Chemorex CP-150 نسبت به دو استخراج‌کننده‌ی دیگر بیشتر است. علاوه بر این، شکل ۴-۱ بیانگر افزایش درصد استخراج با حلال Chemorex CP-150 با افزایش pH می باشد و بیشترین مقدار آن در pH برابر ۲/۵ اتفاق می‌افتد و در pH های بالاتر از آن روند ثابتی را طی می کند که این رفتار با

توجه به معادله ی (۱-۴) به این علت می باشد که با افزایش pH فرآیند استخراج، این فرآیند به سمت کی لیت شدن مس حرکت می کند، بنابراین با افزایش pH، ابتدا کارایی استخراج افزایش می یابد (تا pH ۲/۵)، اما در pH های بالاتر  $Cu^{+2}$  ممکن است ذرات جامد یا کلوئیدی را تشکیل دهد و در فرآیند استخراج اختلال ایجاد کند و نتیجتاً میزان استخراج تقریباً بدون تغییر باقی بماند [۳۳، ۳۴].

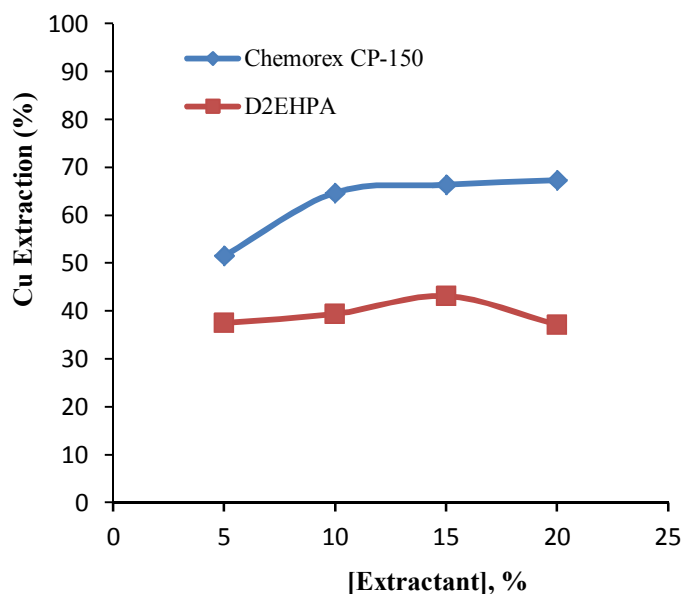


در معادله بالا RH یک استخراج کننده بر پایه سالیسیلد اکسیم می باشد،  $R_2Cu$  معمولاً یک کمپلکس تشکیل شده در فاز آلی است [۳۵].

علاوه بر این، pH محلول نهایی پس از هر آزمایش اندازه گیری شد و مشاهده شد که در pH اولیه ۲/۵، اختلاف بین مقادیر pH اولیه و نهایی بسیار کمتر از موارد دیگر بود و برای Chemorex CP-150، pH نهایی برابر ۲/۷ بود. بنابراین pH ۲/۵ به عنوان pH بهینه برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

#### ۴-۲-۲- بررسی غلظت حلال آلی

به منظور بررسی اثر غلظت Chemorex CP-150، D2EHPA و Cyanex 272 تمامی آزمایش ها در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، سرعت همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه، pH برابر ۲/۵ و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ با زمان تماس ۲۰ دقیقه انجام شد. غلظت استخراج کننده های Chemorex CP-150 و D2EHPA در بازه ی بین ۵ تا ۲۰ درصد (۰/۱۵ تا ۰/۶ مول بر لیتر) بررسی شد که نمودار تغییرات استخراج مس با Chemorex CP-150 و D2EHPA به ازای تغییرات غلظت حلال در شکل ۴-۲ آورده شده است. بعلاوه برای Cyanex 272 نیز سه غلظت ۰/۱۵، ۰/۲۵ و ۰/۳۵ مول بر لیتر در شرایط مشابه مورد بررسی قرار گرفت که به ترتیب درصدهای استخراج برابر با ۴۴/۳۷، ۳۹/۷۷ و ۴۳/۴۷ به دست آمد.



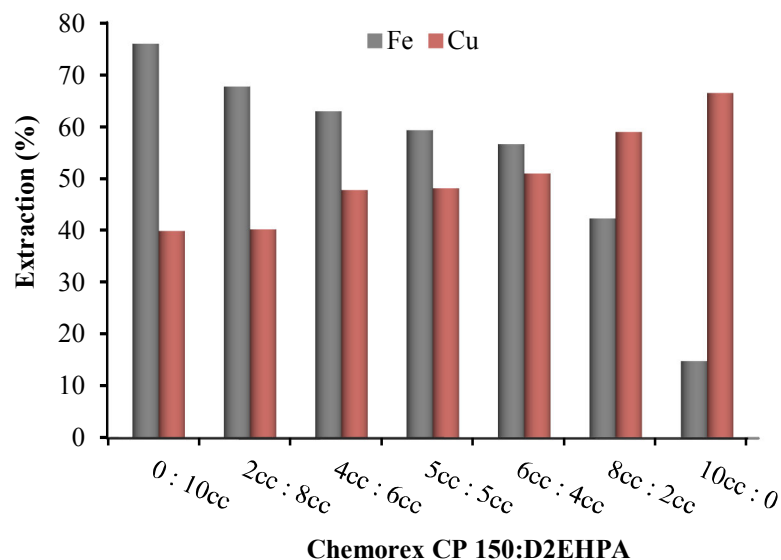
شکل ۴-۲. تاثیر غلظت Chemorex cp-150 و D2EHPA بر درصد استخراج مس

نتایج به دست آمده از استخراج با حلال مس از محلول لیچینگ با استخراج کننده‌های D2EHPA و Cyanex 272 بیانگر درصد استخراج پایین (حدود ۴۰ درصد) می‌باشد. درحالی‌که Chemorex CP-150 عملکرد بهتری و قوی‌تری برای استخراج مس دارد. درصد استخراج مس با حلال Chemorex CP-150 با توجه به شکل ۴-۲، با افزایش غلظت استخراج کننده افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد غلظت مناسب Chemorex CP-150 برای استخراج تک مرحله‌ای مس با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی در نسبت‌های فاز آبی به آلی ۱:۱، ۱۵ درصد است که کارایی استخراج مس تحت این شرایط برابر ۶۶/۴ درصد می‌باشد.

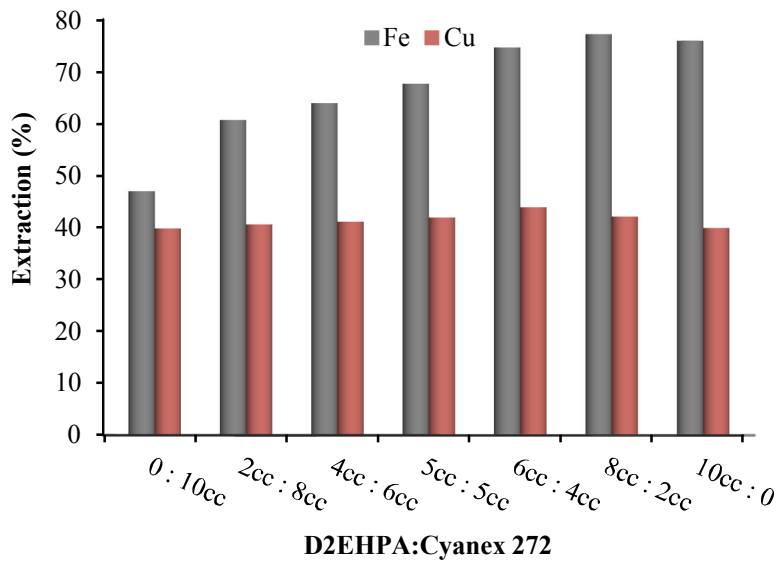
#### ۴-۲-۳- بررسی تاثیر ترکیب استخراج کننده‌ها

به منظور بررسی نقش هم افزایی و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها در استخراج مس، اثرات ترکیب‌های دوتایی Chemorex CP-150 با D2EHPA و Cyanex 272 و همچنین D2EHPA با Cyanex 272 مورد مطالعه قرار گرفتند و نتایج در شکل‌های (۴-۳) تا (۴-۵) نشان داده شده‌اند. آزمایش‌های استخراج، با غلظت ۰/۰۲۵ مول بر لیتر از حلال Cyanex 272 و غلظت ۱۵ درصد از حلال‌های D2EHPA و Chemorex CP-150 در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH مساوی ۲/۵،

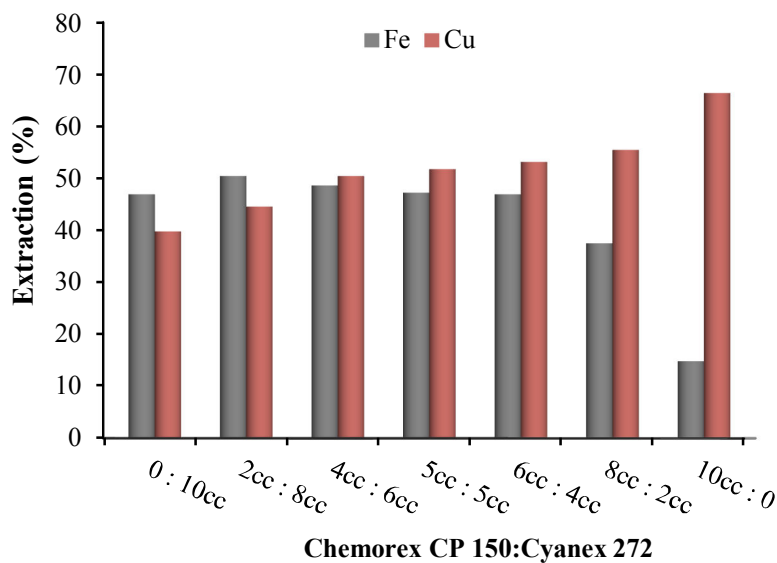
نسبت فاز آبی به آلی برابر با ۱، دور همزنی ۵۲۰ دور در دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه انجام شدند. شکل (۳-۴) تا (۵-۴) تاثیرات ترکیب استخراج کننده‌ها را در میزان مس و آهن استخراج شده نشان می‌دهند. همان‌طور که شکل‌ها مشاهده می‌شود، ترکیب دپا به سیانکس نتایج بهتری برای استخراج آهن دارد که این رفتار می‌تواند به فرمول شیمیایی این نوع حلال‌ها که از انواع استخراج کننده‌های اسیدی هستند نسبت داد. ضمناً نتایج بیانگر عدم توانایی مخلوط این دو استخراج کننده و مخلوط هر کدام با استخراج کننده Chemorex CP-150 بر روی استخراج انتخابی مس می‌باشد. در حالی که Chemorex CP-150 یک عملکرد عالی و انتخابی برای استخراج مس از محلول لیچینگ با مقدار آهن کمتر از ۱۵ درصد نشان می‌دهد که این موضوع می‌تواند به علت ترکیب اصلی تشکیل دهنده‌ی Chemorex CP-150 یعنی nonylsalicylaldoxime ( $C_{16}H_{25}NO_2$ ) باشد. بعلاوه نتایج نشانگر آن است که سیستم‌های دوتایی تغییری مطلوبی بر استخراج ندارد. بنابراین، با توجه به قدرت استخراجی بسیار خوب و انتخابی Chemorex CP-150 برای مس، ادامه بررسی‌ها تنها بر روی این استخراج کننده انجام شد.



شکل ۳-۴. تاثیر مخلوط حلال های Chemorex cp-150 و D2EHPA بر روی استخراج مس و آهن



شکل ۴-۴. تاثیر مخلوط حلال های D2EHPA و Cyanex 272 بر روی استخراج مس و آهن

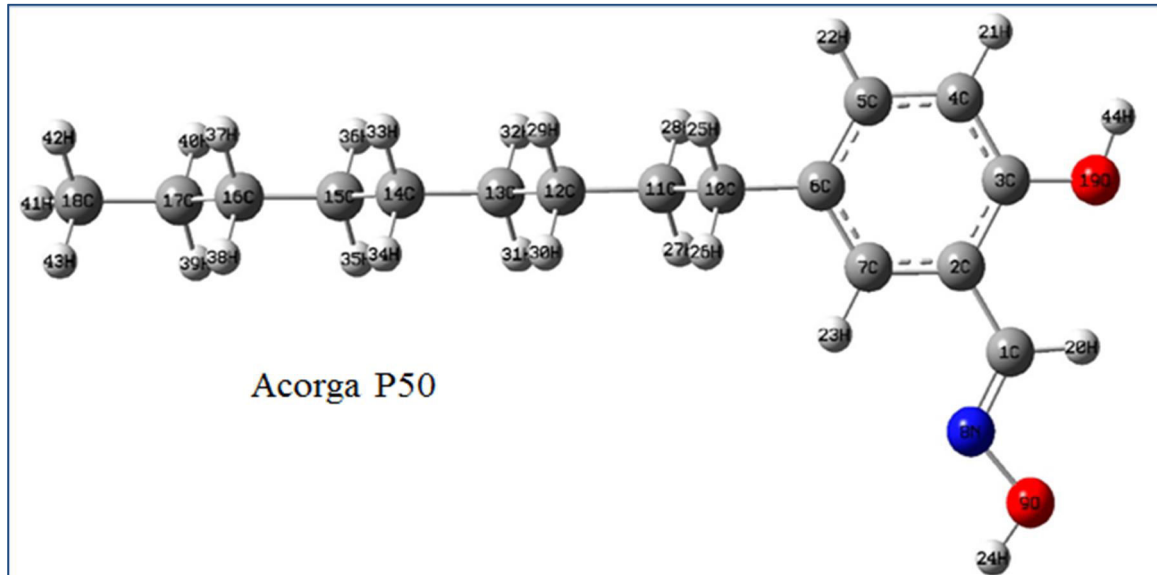


شکل ۴-۵. تاثیر مخلوط حلال های Chemorex cp-150 و Cyanex 272 بر روی استخراج مس و آهن

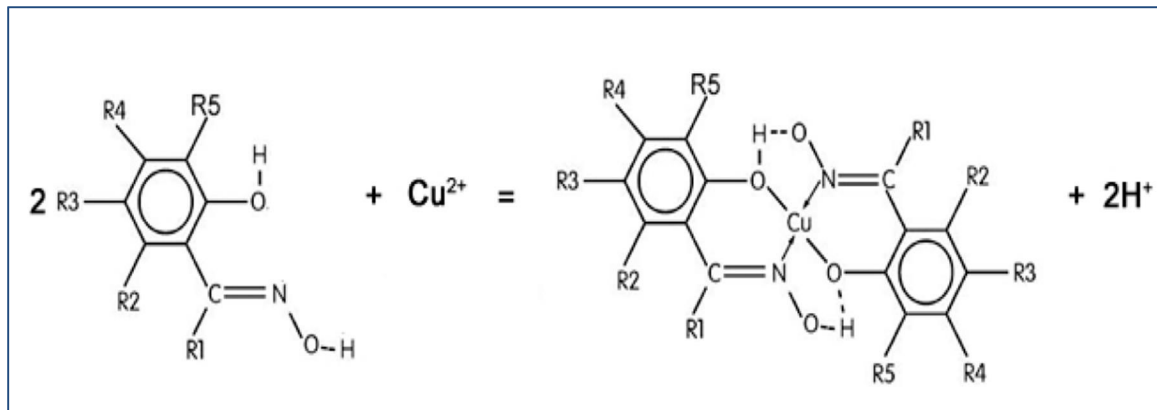
#### Acorga P50 - ۱-۳-۲-۴

استخراج کننده ی Chemorex CP-150 را تشکیل می دهد. این استخراج کننده که با نام تجاری Acorga P50 معروف بوده و بیشتر برای فلز مس مورد استفاده قرار می گیرد. در شکل (۴-۶) و (۴-۴)

۷) به ترتیب ساختار حلال Acorga P50 و نحوه ی اتصال این حلال به یون مس نشان داده شده است، که با معادله ی (۴-۱) همین بخش کاملا همخوانی دارد.



شکل ۴-۶. ساختار مولکولی Acorga P50 [۳۶]



شکل ۴-۷. نحوه ی اتصال حلال Acorga P50 با یون مس [۳۶]

#### ۴-۲-۴- تأثیر دما و مطالعه‌ی مکانیزم استخراج

برای بررسی تاثیرات دما بر استخراج مس از محلول باردار PLS از حلال Chemorex CP-150 با غلظت ۱۵ درصد در pH ۲/۵، سرعت همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه، نسبت فاز آبی به آلی ۱:۱ و زمان



تماس ۲۰ دقیقه در محدوده‌های دمایی ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد استفاده شد. درصدهای استخراج برای دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر ۶۶/۴، ۶۶/۸۶ و ۷۰/۶۱ اندازه گیری شد، که بیانگر افزایش اندک بازده استخراج در محدوده دمایی آزمایش شده است. با توجه تأثیر اندک دما، برای ادامه بررسی‌ها دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انتخاب شد. علاوه بر موارد ذکر شده برای درک مکانیزم و امکان پذیری استخراج، ثابت تعادلی  $K$ ، و پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییر آنتالپی ( $\Delta H$ )، انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) محاسبه شدند و مورد ارزیابی قرار گرفتند. ثابت تعادلی  $K$  و پارامترهای ترمودینامیکی به وسیله‌ی معادله‌های (۴-۲) تا (۴-۶) محاسبه می‌شوند.

$$K = \frac{[R_2Cu]_{(org)}[H^+]_{(aq)}^2}{[Cu^{+2}]_{(aq)}[RH]_{(org)}^2} \quad (4-2)$$

$$\log(K) = \log(D) - 2\log[RH]_{(org)} + 2\log[H^+]_{(aq)} \quad (4-3)$$

زمانی که نسبت توزیع  $D$  به صورت  $D = \frac{[Cu^{+2}]_{(org)}}{[Cu^{+2}]_{(aq)}} = \frac{[R_2Cu]_{(org)}}{[Cu^{+2}]_{(aq)}}$  تعریف می‌شود.

$$\log D = \frac{-\Delta H}{2.303R} \frac{1}{T} + C \quad (4-4)$$

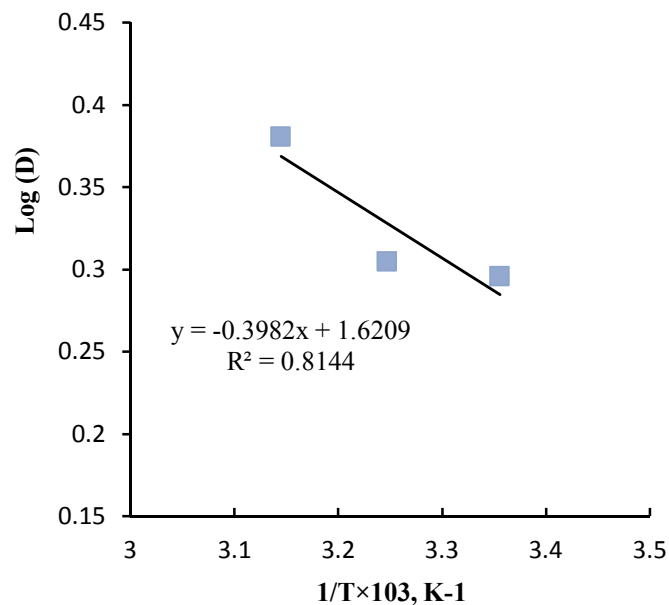
$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4-5)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (4-6)$$

شکل (۴-۸) بیانگر گرماگیر بودن فرآیند استخراج است یعنی با افزایش دما، درصد استخراج مس نیز افزایش می‌یابد. با توجه به معادله وانت هوف داریم:

$$\frac{\Delta \log D}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{2.303R} \quad (4-7)$$

شیب نمودار نیز برابر  $0/398$ - و مقدار به دست آمده برای تغییرات آنتالپی برابر  $7/62$  کیلو ژول بر مول می‌باشد که با مقادیر به دست آمده در بررسی‌های انجام شده توسط آلوآسیل و آلسو (تغییرات آنتالپی  $6/9$  کیلو ژول بر مول) برای سیستم محلول لیچ سولفات آمونیوم، فلز مس و حلال LIX 54 مطابقت خوبی دارد [۶]. مقدار انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتروپی در دمای  $298$  کلوین ( $25$  درجه سانتی گراد) نیز به ترتیب برابر  $18/23$  کیلو ژول بر مول و  $-35/58$  ژول بر مول کلوین بدست آمدند.



شکل ۴-۸. ارتباط بین نسبت توزیع (D) و دما (T)

#### ۴-۲-۵- بررسی نسبت فاز آلی به فاز آبی

تأثیر نسبت فاز آلی به آبی (O/A) در محدوده ی  $4:1$  تا  $1:4$  در استخراج مس مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از آزمایش‌ها، فاز آبی با استخراج کننده‌ی Chemorex CP-150 با غلظت  $15$  درصد،  $pH$   $2/5$ ، دمای  $25$  درجه سانتی گراد، با نسبت‌های فازی طراحی شده، سرعت همزدن  $520$  دور در دقیقه و زمان تماس  $20$  دقیقه مخلوط شدند و پس از جداسازی، فاز آبی آنالیز جذب

اتمی فرستاده شد که نتایج در جدول (۴-۱) آورده شده است. همان طور که ملاحظه می‌گردد با افزایش نسبت فاز آلی به آبی ( $V_O / V_A$ ) درصد استخراج مس افزایش می‌یابد و با افزایش نسبت فاز آلی به آبی از ۴:۱ به ۱:۴، درصد استخراج مس از ۴۹/۴۷ به ۹۶/۹۹۸ (۹۷٪) درصد می‌رسد.

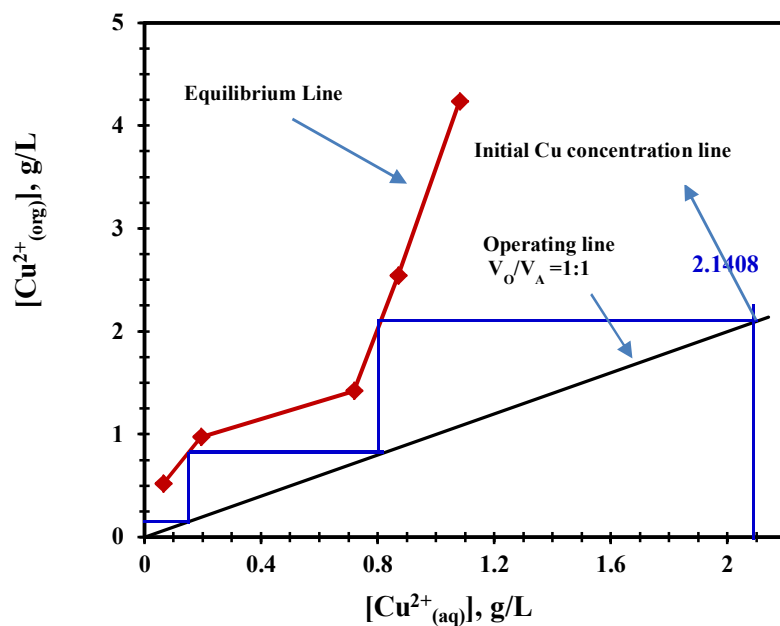
جدول ۴-۱. تاثیر نسبت فاز آلی به آبی بر استخراج مس

درصد استخراج مس (%)	نسبت فاز آبی: آلی (O/A)
۴۹/۴۷	۱:۴
۵۹/۳۲	۱:۲
۶۶/۴	۱:۱
۹۰/۹۳	۲:۱
۹۶/۹۹۸	۴:۱

#### ۴-۳- ایزوترم استخراج

ایزوترم استخراج تعیین کننده حداکثر استخراج مس از محلول باردار PLS برای هر نسبت از فاز آلی نسبت به فاز آبی می باشد. استخراج کامل یک ماده حل شده وقتی در یک مرحله امکان پذیر است که حجم بی نهایت بزرگی از حلال به کار گرفته شود. استخراج چند مرحله ای به همین دلیل استفاده می شود، زیرا اساسا با یک حجم محدود از ماده حلال بازیابی کامل میسر می شود. در یک سیستم استخراج با حلال، دیاگرام مک کیب - تیل (McCabe-Thiele) برای تخمین تعداد مراحل تئوریکی استخراج برای به دست آوردن نتایج مورد نظر مورد استفاده می‌باشد. از این رو برای برآورد تعداد مراحل نظری مورد نیاز برای به دست آوردن حداکثر استخراج مس، نمودار مک کیب - تیل با تماس محلول آبی با فاز آلی در نسبت های ۴:۱ تا ۱:۴ رسم شد. نمودار رسم شده برای حلال Chemorex CP-150 در نسبت فاز آلی به آبی مساوی ۱ در شکل (۹-۴) آورده شده است که بیانگر دو مرحله‌ای بودن فرآیند استخراج مس برای رسیدن به بیشترین مقدار استخراج می‌باشد. بنابراین آزمایش‌های شبیه‌سازی برای استخراج دو مرحله‌ای با حلال Chemorex CP-150 با غلظت ۱۵ درصد، دمای ۲۵

درجه سانتی گراد، نسبت فاز آلی به آبی مساوی ۱، سرعت همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه و زمان تماس ۲۰ دقیقه انجام شد که تحت این شرایط درصد استخراج مس برابر ۸۹/۷۱ درصد به دست آمده است.



شکل ۴-۹. دیاگرام مک کیب تیل برای استخراج مس با حلال Chemorex CP-150 ۱۵ درصد در pH ۲/۵، دمای  $25 \pm 2$  درجه سانتی گراد و زمان تماس ۲۵ دقیقه

در رسم نمودار مک کیب - تیل برای تخمین تعداد مراحل تئوریک استخراج، خط بهره برداری بر اساس موازنه جرمی بنا شده است. بنابراین، غلظت ماده‌ی حل شده در فاز آبی در ورود به هر مرحله و غلظت آن در فاز آلی در خروج از هر مرحله مختصات نقاط روی خط بهره برداری می‌باشند. در دیاگرام تعداد مراحل نظری با رسم خط افقی از بالاترین نقطه خط بهره برداری در جهتی که ایزوترم توزیع را قطع کند، و سپس رسم خط عمودی از آن نقطه به طوری که خط بهره‌برداری را قطع نماید به صورت پله‌ای تعیین می‌شود و این عمل تا رسیدن به پایین‌ترین نقطه خط بهره‌برداری ادامه می‌یابد. هر سیکل یک مرحله‌ی ایده آل یا نظری نامیده می‌شود. یک مرحله ایده آل، مرحله تماسی است که در آن دو فاز به حالت تعادل می‌رسند، و بنابراین مربوط به مرحله‌ای است که راندمان ۱۰۰ درصد دارد. محل برخورد هر جفت خطوط افقی و عمودی با خط بهره‌برداری، مقدار ماده‌ی حل شده در

پساب خروجی از یک مرحله ایده‌آل و مقدار ماده‌ی حل شده در فاز آلی ورودی به آن مرحله را نشان می‌دهند [۱].

#### ۴-۴- مطالعات بر روی مرحله استریپینگ فاز آلی

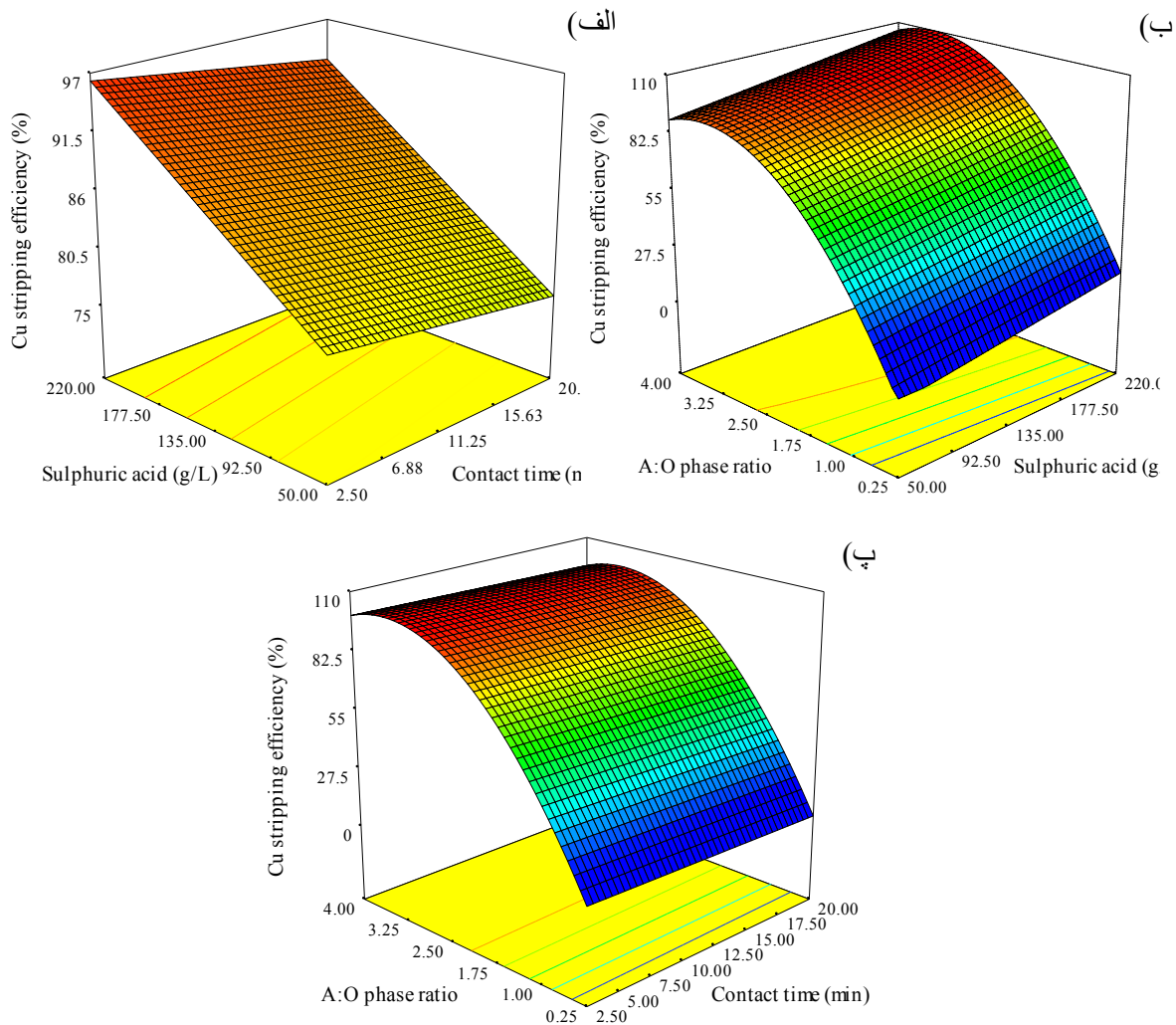
مرحله‌ی استریپینگ شامل انتقال مس از فاز آلی به دست آمده از مرحله استخراج با حلال به فاز آبی توسط اسید  $H_2SO_4$  با غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، زمان تماس در محدوده‌ی ۲/۵ الی ۲۰ دقیقه و نسبت فاز آلی به آبی به ۴:۱ تا ۱:۴ با دور همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج این بررسی و شرایط انجام آزمایش‌های استریپینگ در جدول (۲-۴) آورده شده است. علاوه بر آن برای درک بهتر تأثیر پارامترها از تست-های انجام شده، از روش سطح پاسخ (D-optimal design) و نرم افزار Design Expert (DX7) استفاده شده است. نمودارهای سه بعدی شبیه سازی شده توسط نرم افزار که در آن دو پارامتر متغیر و پارامتر سوم در سطح مرکزی ثابت است در شکل (۴-۱۰) آورده شده است. سطح مرکزی برای زمان تماس ۱۱ دقیقه، برای نسبت فاز آلی به آبی ۲/۱۵:۱ و برای غلظت اسید  $H_2SO_4$  مساوی ۱۳۵ گرم بر لیتر می‌باشد.

با توجه به جدول (۲-۴) و شکل (۴-۱۰) می‌توان مشاهده کرد که با افزایش غلظت اسید درصد بازیابی مس از فاز آلی از ۳۴/۱۴ به ۵۱/۸۱ درصد در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۱ افزایش می‌یابد. که به دلیل کاهش pH در اثر افزایش غلظت  $H_2SO_4$  می‌باشد که منجر به تجزیه ساختار ساختمانی مس و استخراج کننده در فاز آلی می‌شود. از دیگر نتایج این آزمایش‌ها می‌توان به مناسب بودن غلظت ۱۶۵ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  و زمان تماس ۵ دقیقه برای بازیابی مس اشاره کرد. همچنین مس موجود در فاز آلی با ۱۶۵ گرم بر لیتر  $H_2SO_4$  در نسبت فاز آبی به آلی ۴:۱ به طور کامل بازیابی شده و از لحاظ اقتصادی نسبت ۲:۱ مناسب می‌باشد. چرا که بازیابی مس در شرایط آزمایشگاهی صرفاً در یک مرحله

صورت می‌گیرد. ضمناً دره تأثیر پارامترها بر روی کارایی استریپین مس به صورت نسبت فاز آبی به آلی < غلظت  $H_2SO_4$  < زمان تماس، می‌باشد.

جدول ۴-۲. تاثیر غلظت  $H_2SO_4$ ، نسبت فاز آبی به آلی و زمان تماس بر درصد بازیابی مس

شماره آزمایش	غلظت $H_2SO_4$ (g/L)	نسبت فاز (A:O)	زمان تماس (min)	بازیابی مس (%)
۱	۵۰	۱:۱	۲۰	۳۴/۱۴
۲	۱۰۰	۱:۱	۲۰	۴۴/۰۸
۳	۱۶۵	۱:۱	۲۰	۴۹/۹۴
۴	۲۲۰	۱:۱	۲۰	۵۱/۸۱
۵	۱۶۵	۱:۱	۲/۵	۴۱/۹۳
۶	۱۶۵	۱:۱	۵	۴۴/۴۵
۷	۱۶۵	۱:۱	۱۰	۴۵/۰۷
۸	۱۶۵	۱:۱	۱۵	۴۷/۵۳
۹	۱۶۵	۱:۴	۵	۱۶/۷۳
۱۰	۱۶۵	۱:۲	۵	۲۹/۷۱
۱۱	۱۶۵	۲:۱	۵	۹۹/۳۸
۱۲	۱۶۵	۴:۱	۵	۱۰۰



شکل ۴-۱۰. نمودارهای سطح پاسخ نشان دهنده تاثیر دو متغیر بر بازیابی مس: (الف) غلظت اسید سولفوریک و زمان تماس؛ (ب) نسبت فاز و غلظت اسید سولفوریک؛ (پ) نسبت فاز و زمان تماس





# فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

## ۵-۱- نمای کلی تحقیق

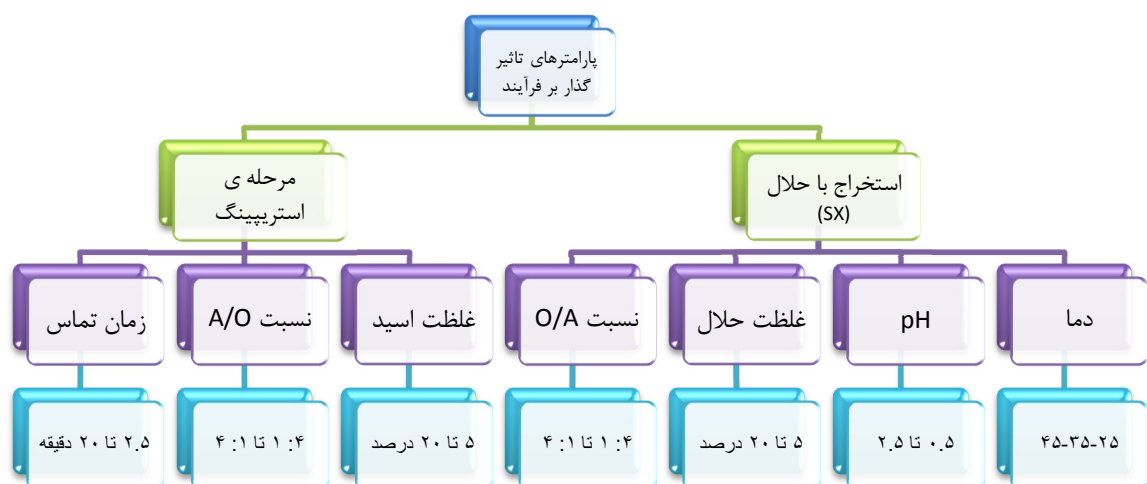
هدف اصلی این پایان نامه، بررسی توانایی روش استخراج با حلال، بررسی اثر هم افزایی و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها و بهینه سازی پارامترهای مؤثر در روش استخراج با حلال و مرحله‌ی استریپینگ، برای استخراج مس از محلول لیچینگ سولفیدی به دست آمده از معدن چاه موسی در استان سمنان می‌باشد. به منظور دستیابی به این هدف برنامه تحقیقاتی به سه دسته زیر تقسیم شد:

(۱) آنالیز و شناخت خصوصیات نمونه

(۲) استخراج با حلال

(۳) استریپینگ یا بازیابی مس از فاز آلی

بر اساس نتایج بدست آمده از قسمت اول، مرحله‌ی دوم یعنی استخراج با حلال برای استخراج مس از محلول باردار PLS آغاز شد. در این مرحله با استفاده از سه حلال Chemorex CP-150، Cyanex 272 و D2EHPA به صورت مجزا و ترکیبی از دو استخراج کننده و بررسی اثر سینرجیسم و آنتاگونیسم بین استخراج کننده‌ها برای استخراج مس از محلول لیچینگ پرداخته شد. همچنین در این مرحله به بررسی پارامترهای تأثیر گذار بر استخراج مس پرداخته شده است که در شکل (۵-۱) پارامترهای تأثیر گذار بر روش استخراج با حلال و محدوده‌ی بررسی آن‌ها آورده شده است. در مرحله سوم بعد از بهینه سازی پارامترهای تأثیر گذار و به دست آوردن بیشینه استخراج در مرحله قبل فاز آلی به دست آمده وارد این بخش از تحقیقات می‌شود و به استریپینگ مس و بازیابی آن از فاز آلی پرداخته می‌شود. در این قسمت از مطالعات عامل استریپینگ اسید  $H_2SO_4$  می‌باشد و عوامل تأثیر گذار بر استریپینگ مس بررسی شده‌اند که در شکل (۵-۱) پارامترهای و محدوده‌های مورد بررسی آورده شده است.



شکل ۵-۱. پارامترهای تاثیر گذار بر استخراج مس و بازه‌ی مورد بررسی عوامل

## ۵-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال

استخراج با حلال مس از محلول PLS با استخراج کننده‌های Chemorex CP-150، Cyanex 272 و D2EHPA انجام شد. در این بررسی ها پارامترهای دما، pH، نسبت فاز آلی به آبی و غلظت حلال آلی مورد بررسی قرار گرفت و بهینه هر کدام گزارش شد. همچنین در تمامی آزمایش‌ها سرعت همزدن ۵۲۰ دور در دقیقه و زمان اختلاط دو فاز برابر ۲۰ دقیقه بوده است.

## ۵-۲-۱- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله استخراج با حلال آلی Chemorex CP-150

مقادیر بهینه‌ی پارامترهای دما، pH و غلظت استخراج کننده برای Chemorex CP-150 به ترتیب برابر ۲۵ درجه سانتی گراد، ۲/۵ و ۱۵ درصد در نسبت‌های فاز آبی به آلی برابر بدست آمد. درصدهای استخراج در شرایط بهینه برای نسبت فاز آبی به فاز آلی ۱:۱ و ۱:۲ به ترتیب مساوی ۶۶/۴ و ۹۷ درصد بود. بعلاوه بر اساس نمودار مک کیب - تیل رسم شده برای تخمین تعداد مراحل نظری استخراج برای دستیابی به بیشینه استخراج برای حلال Chemorex CP-150 دو مرحله بدست آورده شد که بعد از شبیه سازی آزمایش دو مرحله‌ای، کارایی استخراج برای مس به ۸۹/۷۱ درصد رسیده

است. مکانیزم فرآیند استخراج با Chemorex CP-150 بررسی و پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شد که یافته‌ها نشان دهنده‌ی گرماگیر بودن فرآیند استخراج و تاثیرات اندک دما بوده است. تغییرات آنتالپی، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی به ترتیب  $۷/۶۲$ ،  $۱۸/۲۳$  کیلو ژول بر مول و  $۳۵/۵۸$ - ژول بر مول کلون اندازه‌گیری شدند.

#### ۵-۲-۲- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی استخراج با حلال‌های آلی D2EHPA و Cyanex 272

استخراج کننده‌های D2EHPA و Cyanex 272 در مرحله استخراج با حلال برای فلز آهن انتخابی تر از مس عمل کردند و بیشینه انتقال آهن از فاز آبی به فاز آلی را داشته‌اند. درحالیکه برای مس درصد استخراج مس ضعیف بوده است ( در حدود ۴۰ درصد). غلظت مناسب برای D2EHPA برابر ۱۵ درصد بوده و در فرآیند استخراج با حلال Cyanex 272، غلظت استخراج کننده تأثیر چندانی روی فرآیند نداشته است.

#### ۵-۳- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی استخراج با سیستم هم‌افزایی

نتایج حاصل از استخراج ترکیبات دوتایی از استخراج کننده های D2EHPA و Cyanex 272 و Chemorex CP-150 در مقایسه با هم و نیز در حالت استفاده تنها از استخراج کننده‌ها نشان داد که استخراج کننده‌ی نوع کی‌لیت (یعنی Chemorex CP-150 تنها) قدرت استخراجی و انتخابی بالایی برای مس با میزان آهن کمتر از ۱۵ درصد داشت. نتایج آزمایشگاهی همچنین نشان داد که ترکیب دوتایی از حلال‌های دپا و سیانکس توان بالایی برای استخراج آهن داشتند و قدرت استخراجی آن‌ها برای مس بسیار پایین بود. بطور کلی ترکیب‌های دوتایی مورد بررسی قدرت استخراجی مناسبی برای مس نداشتند و عبارتی دارای اثر آنتاگونیسم یا ضد سینرژیسیم داشتند.

#### ۴-۵- جمع بندی نتایج حاصل از مرحله‌ی استریپینگ

مرحله استریپینگ مس از فاز آلی به دست آمده در فرآیند استخراج با حلال Chemorex CP-150 بوسیله‌ی  $H_2SO_4$  انجام شد. در این مرحله پارامترهای غلظت اسید، نسبت فاز آبی به آلی و زمان مخلوط شدن دو فاز مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه بازیابی مس از فاز آلی برای اسید سولفوریک در غلظت ۱۶۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۵ دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱:۲ به دست آمد که تحت این شرایط بازیابی مس برابر ۹۹/۴ درصد بود.

#### ۵-۵- پیشنهادها

- (۱) با توجه به کارایی استخراج بالای بدست آمده در استخراج تک مرحله‌ای با استفاده از Chemorex CP-150 در نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۲ (حدود ۹۱ درصد) و بازیابی حدود ۹۰ درصد در استخراج دو مرحله‌ای مس در نسبت فاز ۱، پیشنهاد می‌شود که سطوح پارامترهای موثر در مقادیر بدست آمده در این مطالعه تنظیم گردد و نتایج مقایسه گردند.
- (۲) در این تحقیق تأثیر پارامترهای مهم شامل دما، pH و غلظت استخراج کننده و نسبت فازها و نیز ترمودینامیک فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. از آنجاییکه نرخ همزنی و نوع رقیق کننده می‌تواند تأثیر بسزایی بر قدرت استخراجی استخراج کننده داشته باشند، استفاده انواع دیگری از رقیق کننده‌ها (بغیر از کروزین که در این تحقیق استفاده شده است) و سینیتیک حاکم بر فرآیند استخراج مورد بررسی قرار گیرد.
- (۳) در این تحقیق رفتار استخراجی مس و مکانیزم فرآیند استخراج با استفاده از حلال Chemorex CP-150 که یک استخراج کننده‌ی کی‌لیت از نوع آلدوکسیم هست، بررسی گردید. پیشنهاد می‌شود که قدرت استخراجی حلال‌های آلی دیگر از نوع کی‌لیت یعنی کتوکسیم‌ها مانند LIX 63 و LIX 84I و یا حلال‌های بر پایه ترکیب آلدوکسیم و

کتوکسیم مانند LIX 984N با تاکید بر مکانیزم فرآیند استخراج و تاثیر آنها در مرحله‌ی

استریپ مورد بررسی قرار گیرند.

## منابع

[1] 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).

[2] [فتحی حبشی. هیدرومتالورژی. ترجمه‌ی محمود عبداللهی، ضیاءالدین شفایی. ۱۳۸۰. جلد دوم. دانشگاه صنعتی شاهرود، ۱۱۴-۱۱۷.

[3] <https://www.911metallurgist.com/sx-solvent-extraction-metals/>

[4] [سیدعلیرضا آشفته، (۱۳۹۳) "زمین شناسی اقتصادی محدوده اکتشافی مس چاه موسی، غرب طرود واقع در استان سمنان"، همایش ملی زمین شناسی و اکتشاف منابع.

[5] K.C. Sole, J.B. Hiskey, "Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301", [Hydrometallurgy](#), 37(1995), 129-147.

[6] F.J. Alguacil and M. Alonso, "**Recovery of copper from ammoniacal/ ammonium sulfate medium by LIX 54**", J Chem Technol Biotechnol 74:1171±1175 (1999).

[7] F.J. Alguacil, A. Cobo, M. Alonso, "**Copper separation from nitrate/nitric acid media using Acorga M5640 extractant Part I: solvent extraction study**", Chemical Engineering Journal 85 (2002) 259–263.

[8] 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).

[9] K. Kongolo, M.D. Mwema, A.N. Banza, E. Gock, "**Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction**", Minerals Engineering 16 (2003) 1371–1374.

[10] S.K. Sahu , A. Agrawal, B.D. Pandey, V. Kumar, "**Recovery of copper, nickel and cobalt from the leach liquor of a sulphide concentrate by solvent extraction**", Minerals Engineering 17 (2004) 949–951.

[11] Z. Lan, Y. Hu, J. Liu, J. Wang, "**Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX984 and D2EHPA**", Journal of Central South University of Technology 12 (2005) 45-49.

[12] B.R. Reddy, D.N. Priya, "**Process development for the separation of copper(II), nickel(II) and zinc(II) from sulphate solutions by solvent extraction using LIX 84 I'**", Separation and Purification Technology 45 (2005) 163–167.

[13] Z. Ren, W. Zhang, H. Meng, Y .M. Liu, Y. Dai, "**Extraction equilibria of copper (II) with D2EHPA in kerosene from aqueous solutions in acetate buffer media**", Journal of Chemical & Engineering Data 52 (2007) 438-441.

- [14] K. Sarangi, P.K. Parhi, E. Padhan, A.K. Palai, K.C. Nathsarma, 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, 55(2007), 44-49.
- [15] B. R. Reddy , K. H. Park , D. Mohapatra, **“Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu–Ni–Co–Fe matte using LIX 84 and LIX 973N”**, Hydrometallurgy 87 (2007) 51–57.
- [16] E.A. Fouad, **“Separation of copper from aqueous sulfate solutions by mixtures of Cyanex 301 and LIX 984N”**, Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 720–727.
- [17] S. Panigrahi, P.K. Parhi, K. Sarangi, K.C. Nathsarma, **“A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N”**, Separation and Purification Technology 70 (2009) 58–62.
- [18] S. Mishra, N. Devi, **“Extraction of copper(II) from hydrochloric acid solution by Cyanex 921”**, Hydrometallurgy, 107(2011), 29-33.
- [19] S. Agarwal, A. E. Ferreira, S.M.C. Santos, M.T.A. Reis, M.R.C. Ismael, M.J.N. Correia, J.M.R. Carvalho , **“Separation and recovery of copper from zinc leach liquor by solvent extraction using Acorga M5640”**, International Journal of Mineral Processing 97 (2010) 85–91.
- [20] K. Staszak, M. Regel-Rosocka, K. Wieszczycka, P. Burmistrz, **“Copper(II) sulphate solutions treatment by solvent extraction with Na-Cyanex 272”**, Separation and Purification Technology, 85 (2012), 183-192.
- [21] N.B. Devi, S. Mishra, **“Liquid-liquid extraction of copper (II) from chloride media by Cyanex 923 in kerosene”**, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2012. ISSN 2225-6253.
- [22] K. EL Amari, E.-A. Jdid, P. Blazy, **“Copper recovery from chalcopyrite concentrate acid leach solutions by ACORGA M5397”**, Physicochemical Problems of Mineral Processing 49 (2013) 329–339.
- [23] J. Lu, D. Dreisinger, **“Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms”**, Hydrometallurgy 137 (2013), 13-17.
- [24] X. Li, C. Wei, Z. Deng, C. Li, G. Fan, R. Hao, F. Zhang, **“Extraction and separation of indium and copper from zinc residue leach liquor by solvent extraction”**, Separation and Purification Technology 156 (2015) 348-355.
- [25] C.Y. Cheng, K.R. Barnard, W. Zhang, Z. Zhu, Y. Pranolo, **“Recovery of nickel, cobalt, copper and zinc in sulphate and chloride solutions using synergistic solvent extraction”**, Chinese Journal of Chemical Engineering 42 (2016) 237-248.
- [26] S.S. Sombhatla, A. Kumar, S. Mashruwala, K. Kr. Rokkam, A. Shukla, **“Comparative study of organic solvents for extraction of copper from ammoniacal carbonate solution”**, Hydrometallurgy 166 (2016), 94-97.



[27] A. S. Sadata, A. Ahmadib, , H. Ziloueia, “**Separation of Cu from dilute Cu-Ni-Co bearing bioleach solutions using Solvent Extraction with Chemorex CP-150**”, Separation Science and Technology 51 (2016) 2903-2912.

[28] M. Kasaie, H. Bahmanyar, M.A. Moosavian, “**kinetic study on solvent extraction of copper from sulfate solution with Cupromex-3302 using Lewis cell**”, Surface Phenomena and Liquid-liquid Extraction Research Laboratory, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, P. O. Box 11365/4563, Tehran, Iran (2017) .

[29] زهرا حیدریمفرد ؛ سپیده جوانشیر، (۲۰۱۷) "تأثیر مشخصات فیزیکی و شیمیایی رقیق کننده بر استخراج با حلال مس توسط استخراج کننده 5-nonylsalicylaldoxime"، نشریه علمی-پژوهشی "مهندسی معدن"، دوره یازدهم، شماره 33، زمستان ۱۳۹۵، صفحه 15 تا 35

[30] B.C. Tanda, E.A. Oraby, J.J. Eksteen, “**Recovery of Copper from Alkaline Glycine Leach Solution using Solvent Extraction**”, Separation and Purification Technology 187 (2017) 389-396.

[31] فرج الله کیانی، محمدحسن گلپایگانی، حسین رافعی، معبود عسگری مهرآبادی، (۲۰۱۷) "بررسی مشخصات کراد و پارامترهای موثر بر آن در فرآیند استخراج حلالی" سی و پنجمین گردهمایی ملی علوم زمین، اسفند ۱۳۹۵

[32] A. Matthew Wilson, Phillip J. Bailey, Peter A. Tasker, Jennifer R. Turkington, Richard A. Grantb and Jason B. Love, “**Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy**”, The Royal Society of Chemistry 2013

[33] A. Tobiasz, S. Walas, L. Landowska, J. Konefał-Góral, “**Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldoxime complex trapped in polymer matrix**”, Talanta 96 (2012) 82–88.

[34] L. Li, Y. Wang, W. An, S. Bao, “**Effect of the structure of Alkyl salicylaldoxime on extraction of copper(II)**”, Minerals, 2017, 7, 61, DOI:10.3390/min7040061.

[35] S. Rao, N.B. Devi, B.R. Reddy, “**Solvent extraction of copper from sulphate medium using MOC 45 as extractant**”, Hydrometallurgy, 2000, 57, 269–275.

[36] Liqing Li 1,3, Yi Wang 1, Wenjuan An 1 and Shenxu Bao, “**Effect of the Structure of Alkyl Salicylaldoxime on Extraction of Copper(II)**”, Minerals (2017), 7, 61; doi:10.3390/min7040061

## Abstract

Extraction behavior of copper from real pregnant sulphate leach solution obtained from the heap leaching stage of copper oxide ore of Chahmoussa mine was investigated using Chemorex CP-150 in kerosene. In solvent extraction experiments, various parameters including pH, temperature, organic solvent concentration, organic to aqueous phase ratio and time were investigated. Comparative study was also carried out on the extraction capability of Cu(II) using other solvents including D2EHPA and Cyanex 272. Chemorex CP-150 demonstrated an effective and selective extraction performance of copper with the amount of extracted Fe less than 15%. Also, the results indicated that more than 66.4 and 96.99% Cu transferred to organic phase in a single extraction stage using 15% (v/v) Chemorex CP-150 under condition of 25 °C, pH 2.5, and contact time of 20 min at A:O phase ratios of 1:1 and 1:4, respectively. The McCabe–Thiele diagram was applied to estimate the number of theoretical stages of extraction, and exhibited that two extraction stages were required to achieve the maximum amount of Cu at 1:1 phase ratio under optimal conditions. The process mechanism was studied based on thermodynamic data and it proved that the extraction process is slightly endothermic ( $\Delta H=7.62$  kJ/mol) indicating the relatively smaller heat effects on the formation of a single complex species ( $\text{CuR}_2$ ). In addition, the influence of binary mixtures of D2EHPA, Cyanex 272 and CP-150 was studied on the extraction percentage of copper and iron. The results demonstrated that D2EHPA, Cyanex 272 have the high value of iron extraction and have no copper extraction ability and meanwhile the binary mixtures of these solvents had the antagonistic effects. The stripping of copper from the loaded organic phase was also conducted and it was found that ~99.38% copper could be recovered using 165 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 2:1 A:O phase ratio after 5 minutes stripping.

**Keywords:** Chahmoussa copper mine; Recovery; Pregnant leach solution (PLS); Solvent extraction; Chemorex CP-150, McCabe–Thiele diagram; Stripping



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering**

**M.Sc. Thesis in Mineral Processing**

**Recovery of copper from sulphate leaching solution using solvent extraction, investigating the effect of synergism and antagonism between extractants**

**By: Saeed Feizollahi Ganbari**

**Supervisor:**

**Dr. Asghar Azizi**

**September 2018**