

دومین کنگره متالورژی فلزات غیرآهنی ایران

۲۰ تا ۲۲ اردیبهشت ۱۳۷۹

دانشگاه شهید باهنر کرمان

پارامترهای موثر در استخراج مس توسط D2EHPA

مسعود عباسپور^۱ - اسکندر کشاورز علمداری^{۲*} - خطیب الاسلام صدرنژاد^۳

چکیده

هدف از ارائه این مقاله بررسی تاثیر pH و غلظت استخراج کننده بر میزان استخراج مس توسط D2EHPA است. برای اینکار محلول هایی با غلظت یکسان مس و غلظت های متفاوت اسید سولفوریک تهیه می شوند. سپس حجم یکسانی از این محلولها با محلول D2EHPA حل شده در کرومیزین مخلوط می شوند تا عمل استخراج صورت گیرد. پس از استخراج غلظت مس و pH محلول های آبی اندازه گیری می شوند و با مقادیر قبل از آزمایش مقایسه می شوند. نتایج حاصله حاکی از آن است که تغییرات درصد استخراج مس با pH به صورت منحنی S شکل زیگمویید است. افزایش درصد D2EHPA باعث افزایش قابل توجه در استخراج می شود.

واژه کلیدی: استخراج حلالی، مس، D2EHPA، pH، درصد استخراج، محلول آبی، محلول آلی

مقدمه

بکاربردن فرآیندهای پیرومتالورژی در مورد کانیهای اکسیدی مس مقرون به صرفه نیست و این کانی ها توسط فرآیندهای هیدرومتالورژی استخراج می شوند. در فرآیندهای هیدرومتالورژی ابتدا سنگ معدن تحت لیچینگ اسیدی قرار می گیرد. در نتیجه علاوه بر مس فلزات دیگر نیز وارد فاز آبی می شوند. عمده این فلزات آهن، منگنز و روی هستند. بنابراین بعد از فرآیند لیچینگ به منظور بالا بردن غلظت مس در محلول آبی و حذف ناخالصیها از محلول آبی از فرآیند استخراج حلالی استفاده می شود [۱].

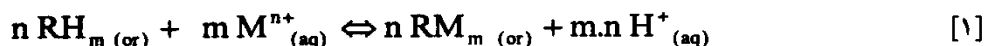
در مرحله استخراج حلالی کاتیون فلزی باید از فاز آبی وارد فاز آلی شود. فاز آلی شامل دو جزء است. استخراج کننده و رقیق کننده. استخراج کننده ماده ای است که می تواند با کاتیون فلزی ترکیب شود و کاتیون را وارد فاز آلی کند. رقیق کننده ماده ای است مثل نفت سفید که استخراج کننده را در خود حل می کند تا ویسکوزیته آن

^۱ فارغ التحصیل دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تلفن ۳۷۵۱۷۲۳ - ۰۲۱

^۲ عضو هیئت علمی دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر،

^۳ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف،

کاهش یابد. استخراج کننده اغلب یک اسید آلی است که می‌تواند به فاز آبی یون H^+ بدهد و از آن کاتیون فلزی دریافت کند. واکنش شیمیائی تعادلی استخراج در سیستم استخراج کننده اسیدی به شرح زیر است [۶-۲]:



در این رابطه ثابت تعادل به صورت:

$$K = \frac{a_{RM_m}^n a_{H^+}^{m.n}}{a_{RH_m}^n a_{M^{n+}}^m} \quad [2]$$

تعریف می‌شود. که در آن a_i بیانگر فعالیت جزء i ام در رابطه تعادلی (۱) است. اگر به جای مقدار اکتیویته مقدار ضریب اکتیویته و جزء مولی جزء i ام (در استاندارد مولالی) جایگزین شود رابطه (۲) به صورت:

$$K = \frac{[RM_m]_{org}^n [H^+]_{aq}^{m.n} \gamma_{RM_m}^n \gamma_{H^+}^{m.n}}{[RH_m]_{org}^n [M^{n+}]_{aq}^m \gamma_{RH_m}^n \gamma_{M^{n+}}^m} = \frac{[RM_m]_{org}^n [H^+]_{aq}^{m.n}}{[RH_m]_{org}^n [M^{n+}]_{aq}^m} \cdot Q \quad [3]$$

نوشته می‌شود. که در آن Q نسبت ضرایب اکتیویته اجزاء تشکیل دهنده محلول است. اگر ضریب جذب فلز M به صورت:

$$D_M = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}} \quad [4]$$

تعریف شود، در صورتی که فلز استخراج شده در فاز آلی فقط به صورت کمپلکس تشکیل شده باشد، رابطه [۳] به صورت:

$$K = \frac{D_M^n [H^+]_{aq}^{m.n}}{[RH_n]_{org}^n [M^{n+}]_{aq}^{m.n}} \cdot Q \quad [5]$$

نوشته می‌شود. با گرفتن لگاریتم از طرفین رابطه [۵]، خواهیم داشت:

$$\log D_M = \frac{1}{n} \log \frac{K}{Q} + \log [RH_n]_{org} + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}]_{aq} - m \log [H^+]_{aq} \quad [5]$$

و با استفاده از تعریف pH:

$$\log D_M = \frac{1}{n} \log \frac{K}{Q} + \log [RH_n]_{org} + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}]_{aq} + m \text{pH} \quad [6]$$

از آنجائی که K/Q تابعی از دما است، بنابر این با جایگزینی مقدار انرژی آزاد ظاهری معادل با این مقدار می‌توان رابطه فوق را به صورت زیر نشان داد:

$$\log D_M = \frac{1}{n R \ln 10} \left(-\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \right) + \log [RH_n]_{org} + \frac{m-n}{n} \log [M^{n+}]_{aq} + m \text{pH} \quad [6]$$

در این رابطه ΔH و ΔS به ترتیب معادل انتالپی ظاهری و انتروپی ظاهری واکنش استخراج فلز هستند. با اندازه گیری مقدار ضریب جذب در شرایط معین و دماهای گوناگون میتوان واکنش استوکیومتریک استخراج رامعین نموده و مقدار انتالپی ظاهری و انتروپی ظاهری جذب را بدست آورد.

روش تحقیق

مواد

محلول‌های مورد نیاز سولفات مس (غلظت ۵ گرم مس در لیتر) با حل کردن سولفات مس آب‌دار ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تولید شرکت شیمیائی کیان کاوه (ساخت ایران) و اسید سولفوریک با خلوص آزمایشگاهی از محصولات شرکت شیمیائی باران (ساخت ایران) در آب مقطر تهیه شد. محلول D2EHPA رقیق شده در کروزین، از حل کردن حجم مورد نیاز از D2EHPA با خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت Fluka AB. (سوئیس) در کروزین صنعتی تولید پالایشگاه تهران تهیه شد.

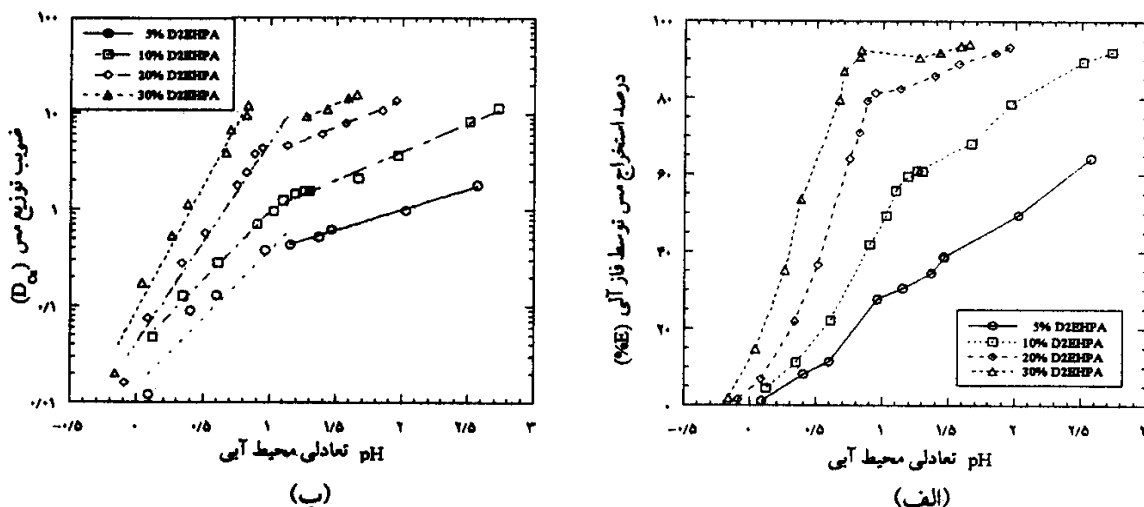
آزمونها

ابتدا هشت نوع محلول سولفات مس با غلظت ۵ gr/lit مس و غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک تهیه شد. همچنین چهار نوع محلول D2EHPA در نفت سفید تهیه شد. درصد حجمی به کار گرفته شده از D2EHPA در نفت سفید به ترتیب برابر ۵٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ بود. مقدار ۲۵cc محلول سولفات مس با غلظت مشخص اسید طور جداگانه با ۲۵cc محلول D2EHPA داخل ارلن ریخته می‌شود. درب ارلن‌ها توسط درپوش پلاستیکی بسته شده و توسط دستگاه همزن مکانیکی به مدت یک ساعت تکان می‌خورند تا دو فاز آبی و آلی به خوبی متلاطم شده و به تعادل برسند. بعد از رسیدن به تعادل مخلوط دو فاز آبی و آلی داخل قیف دکانتور منتقل می‌شوند تا این دو فاز از هم جدا شوند. پس از آنکه فاز آبی از آلی جدا شد، مقدار pH و غلظت مس در محلول آبی اندازه‌گیری می‌شود برای اندازه‌گیری pH از یک دستگاه pH متر الکترونیکی ساخت شرکت زاگ شیمی و برای اندازه‌گیری غلظت مس از روش اسپکتوفتومتری استفاده می‌شود. برای کنترل درجه حرارت محیط از یک حمام بن ماری با دقت دمائی $\pm 0.5^\circ \text{C}$ استفاده شد.

بحث و نتیجه‌گیری

تأثیر pH محیط بر میزان استخراج مس

برای بررسی تأثیر pH محیط بر میزان استخراج مس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک تحت آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در شکل‌های (۱-الف) و (۱-ب) برای دمای محیط نشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود منحنی‌های تغییرات درصد استخراج مس توسط D2EHPA بر حسب مقدار pH به صورت S شکل یا زیگمویید هستند. به عبارت دیگر با افزایش مقدار pH درصد استخراج مس توسط D2EHPA افزایش می‌یابد. با استناد به این شکل می‌توان گفت استخراج مس در مجاورت فاز آلی حاوی ۳۰٪ D2EHPA از pH تقریباً ۲/۵- شروع شده و در pH بیشتر از ۲ تکمیل می‌شود. چنانچه در این شکل مشاهده می‌شود هر چه غلظت D2EHPA افزایش می‌یابد، استخراج در pH کمتری تکمیل می‌شود. همانطور که در مراجع مختلف اشاره شده است، مقدار $\text{pH}_{0.5}$ که در آن ۵۰٪ استخراج صورت را pH استخراج می‌نامند. اگر pH محلول آبی بیشتر از pH استخراج باشد فرآیند استخراج (Extraction) و اگر کمتر از pH استخراج باشد، فرآیند عاری سازی (Stripping) صورت خواهد گرفت. جدول (۱) مقدار pH استخراج مس در درصدهای مختلف D2EHPA نشان می‌دهد.



شکل ۱ - تاثیر مقدار pH تعادلی فاز آبی در دمای محیط بر روی

(الف) درصد استخراج مس توسط فاز آلی، (ب) ضریب توزیع مس میان فاز آلی و آبی

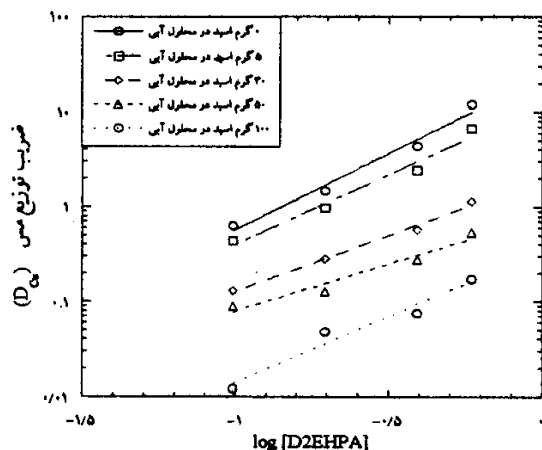
جدول ۱ - مقدار pH استخراج مس را در درصدهای مختلف D2EHPA

D2EHPA درصد	٪۵	٪۱۰	٪۲۰	٪۳۰
pH _{0.5}	۲/۰۴	۱/۰۳	۰/۶۲	۰/۳۷

در شکل (۱ - ب) تاثیر مقدار pH تعادلی فاز آبی در دمای محیط بر روی ضریب توزیع مس میان فاز آلی و آبی نشان داده شده است. چنانچه در این شکل مشاهده می شود تغییرات ضریب جذب بر حسب pH به صورت خطی است. چنانچه در این شکل مشخص است مقدار شیب این تغییرات در pH بیشتر از یک با شیب تغییرات ضریب جذب در pH کمتر از یک متفاوت می باشد. علاوه بر این مقدار شیب این تغییرات در pH بیشتر از یک در تمام مقادیر غلظت فاز آلی تقریباً ثابت است ولی شیب تغییرات ضریب جذب در pH کمتر از یک تابعی از غلظت فاز آلی می باشد. مقدار شیب این تغییرات در pH بیشتر از یک برابر ۱ در pH کمتر از یک بسته به مقدار غلظت فاز آلی بین ۳ تا ۶ در تغییر می باشد

۲- تاثیر درصد حلال آلی D2EHPA بر میزان استخراج مس

بر اساس آنچه که منحنی های شکل ۱ نشان می دهند، نتیجه می شود بیشترین مقدار استخراج در ترکیب حاوی ۳۰٪ D2EHPA اتفاق می افتد. باید توجه کرد که افزایش درصد حلال آلی نمی تواند همیشه سودمند باشد چرا که سبب افزایش چگالی و ویسکوزیته فاز آلی می شود. این امر جدایش دوفاز آلی و آبی را با مشکل روبرو می کند و همچنین تلفات حلال آلی را افزایش می دهد. در هر حال برای بررسی تاثیر درصد حلال آلی D2EHPA بر میزان استخراج مس آزمایشاتی در غلظت های ثابت اسید سولفوریک با مقادیر مختلف حلال آلی D2EHPA انجام می شود. نتایج این بررسی ها برای شرایطی که آزمایشات در دمای محیط انجام شده اند، در شکل (۲) نشان داده شده است. خطوط رسم شده

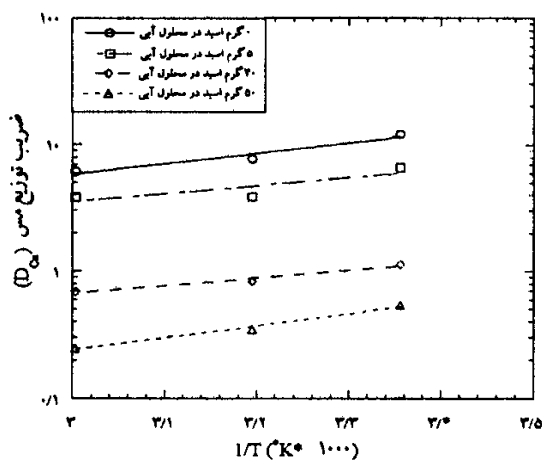


شکل ۲- تاثیر غلظت فاز آلی بر روی ضریب توزیع مس در دمای محیط

در این شکل به ازاء غلظت های مختلف اسید هستند. معادله کلی ایسن خطوط به صورت $\log D_{Cu} = A + B \log [D2EHPA]$ است. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود این خطوط با هم موازی هستند مقدار B (شیب متوسط خط) در دمای محیط ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد به ترتیب برابر ۳/۰۴۵، ۳/۱۳۳ و ۳/۰۲۴ می باشد.

۳- تاثیر دما بر میزان استخراج مس

برای بررسی تاثیر دما آزمایش در سه دمای ۲۵ °C، ۴۰ °C و ۶۰ °C انجام شد. نتایج این بررسی ها در شکل (۳) برای غلظت های مختلف اسید سولفوریک برای حلال آلی حاوی ۳۰٪ D2EHPA نشان داده شده است. مقدار شیب متوسط این تغییرات برابر ۱۷۶۴ است. این مقدار بیانگر این است که مقدار تغییرات انتالپی واکنش برابر ۳۳۷۷ KJ/mol است. این نتایج بیانگر این نکته است که واکنش استخراج حلالی مس توسط D2EHPA یک واکنش گرمازا است. بنابر این با



شکل ۳- تاثیر درجه حرارت محیط بر روی استخراج مس توسط حلال آلی حاوی ۳۰٪ D2EHPA

افزایش درجه حرارت میزان استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین این پیشنهاد می‌شود که برای دستیابی به شرایط مناسب استخراج، این عمل در دماهای پائین تر صورت گیرد.

نتیجه گیری

بر اساس آزمایشات انجام شده نتیجه می‌شود که:

- ۱- یکی از مهمترین عوامل در استخراج حلالی مس تغییر مقدار pH تعادلی محیط است.
- ۲- در pH کمتر از ۱ شیب تغییرات ضریب توزیع برحسب pH متغیر بوده و بین ۳ تا ۶ در تغییر است.
- ۳- در pH بیشتر از ۱ شیب تغییرات ضریب توزیع برحسب pH ثابت بوده و تقریباً برابر یک است.
- ۴- مقدار pH استخراج در محیط آبی در مجاورت حلال آلی حاوی ۰.۵٪ D2EHPA برابر ۲/۴۰ و در حلال آلی حاوی ۰.۳۰٪ D2EHPA برابر ۰/۳۷ است.
- ۵- افزایش مقدار D2EHPA در فاز آلی بشدت باعث افزایش درصد استخراج و ضریب توزیع مس می‌شود. شیب تغییرات ضریب توزیع مس برحسب مولاریته D2EHPA تقریباً برابر ۳ است.
- ۶- واکنش استخراج مس توسط D2EHPA گرمازا بوده و انتالپی آن تقریباً برابر $۳۳/۷۷ \text{ kJ/mol}$ است.

تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم است از راهنمایی‌های بیدریغ سرکار خانم مهندس زهرا مصحفی مدرس محترم درس شیمی تجزیه و سرکار خانم مریم اکبری مسئول محترم آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه صنعتی امیرکبیر تشکر بنمائیم. همچنین از همکاری دکتر محمد موسوی خوئی سپاسگذاری می‌گردد. برای کلیه این عزیزان آرزوی موفقیت و توفیق روز افزون می‌نمائیم.

منابع و مراجع

- 1- Biswas, A.K. , Davenport , W.G , "Extractive metallurgy of copper" , Pergamon Press , 1980 (2nd edn) , p.326 .
- 2- Jackson , Eric, "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, England, 1986.
- 3- D.J. Chaiko and K. Asseo-asare;," Rate processes in solvent extraction: model experiments using a two dimensional organic phase", Hydrometallurgical reactor design and kinetics, Edited by R.G. Bautista, R.J. Wesely, G.W. Warren, a Publication of the Metallurgical Society, Inc. of AIME, pp 389-399, 1987.
- 4 - M. Cox, "Liquid- Liquid extraction in hydrometallurgy" Science and practice of Liquid-Liquid extraction, Vol 2; Clarendon press 1992, pp.1-101 .
- 5- T.C. lo and etal. "Handbook of solvent extraction", a Wilye interscience publication, 1983.
- 6 - S.Zielinsky, M. Buca, M. Famulski, "Precipitation -Stripping processes for heavy metal", Hydrometallurgy 48,(1998) pp. 253-263.