اولین همایش علمی دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی
۶-۴ اردیبهشت ۱۳۸۰
دانشگاه صنعتی شریف

پارامترهای موثر در استخراج مس توسط D_2EHPA با اصلاح کننده TBP

ابوالفضل اوحدی زاده[۱]، اسکندر کشاورز علمداری[۲]، سید خطیب الاسلام صدرنژاد[۳]،
زهرا مصحفی شبستری[۴]، مریم اکبری[۵]

چکیده

هدف از ارائه این مقاله بررسی تاثیر پارامترهای pH، دما، درصد TBP بر میزان استخراج مس توسط محلول $D_2EHPA\%۲۰$ می باشد. برای این کار محلول هایی با غلظت های یکسان مس و غلظت های مختلف اسید سولفوریک تهیه می شوند. سپس حجم یکسانی از این محلول ها با محلول حاوی D_2EHPA و درصد های مختلف TBP مخلوط می شوند، تا عمل استخراج انجام شود. این کار در سه دمای مختلف انجام می شود. پس از انجام آزمایش 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 زیگمویدی است و با افزایش درصد TBP منحنی ها به سمت راست کشیده شده اند، ضمن اینکه استخراج یک واکنش گرمازا می باشد.

واژه های کلیدی: استخراج حلالی، مس، D_2EHPA ، TBP ، pH ، ضریب توزیع، درصد استخراج

مقدمه

به کاربردن فرآیندهای پیرومتالورژی در مورد کانی های اکسیدی مس مقرون به صرفه نیست و این کانی توسط فرآیندهای هیدرومتالورژی استخراج می شود. 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 بعداز فرآیند لیچینگ به منظور بالابردن غلظت مس در محلول آبی و حذف ناخالصی ها از فرآیند استخراج حلالی استفاده می شود.

استخراج حلالی، استخراج گزینشی یک فلز از فاز آبی توسط یک حلال آلی و جداکردن آن از فاز آبی می باشد. فاز آلی غنی شده برای استخراج برگشتی فلزات توسط اسید آبی عاری سازی می شود در مرحله استخراج حلالی کاتیون فلزی باید از فاز آبی وارد فاز آلی شود. فاز آلی شامل دو جزء است. ۱- استخراج کننده، ۲- 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

۱- فارغ التحصیل دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر
۲- استادیار دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر
۳- استاد دانشکده مهندسی و علم مواد - دانشگاه صنعتی شریف
۴- مربی دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر
۵- کارشناس دانشکده مهندسی معدن، متالورژی و نفت - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

است کـه استخراج کننده را در خود حل می کند تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. استحراج کننده اغلب یک اسید آلی است که می تواند به فاز آبی یون H^+ بدهد و از آن کاتیون فلزی دریافت کند. واکنش شیمیایی تعادلی استخراج سیستم استخراج کننده اسیدی به شرح ذیل است.

$$n\ RH_{m\,(or)} + m\ M^{n+}{}_{(aq)} \leftrightarrow n\ RM_{m(or)} + m.n\ H^{+}{}_{(aq)} \qquad (۱)$$

که در این رابطه ثابت تعادل به صورت:

$$K = \frac{a^{n}{}_{RM_m}.a_{H^+}{}^{m.n}}{a^{n}{}_{RH\,m}.a^{m}_{M^{n+}}} \qquad (۲)$$

تعریف مـی شـود که درآنa_i بیانگر فعالیت جزء i ام رابطه تعادلی (۱) می باشد. اگر به جای مقدار اکتیویته مقدار ضریب اکتیویته در جزء مولی جایگزین شود رابطه(۲) را می توا ن به صورت زیر نوشت:

$$K = \frac{[RM_m]^n[H^+]_{m.n}}{[RH_m]^n[M^{n+}]^m}.\frac{\gamma^{n}_{RM_m}.\gamma^{m.n}_{H^+}}{\gamma^{n}_{RH_m}.\gamma^{m}_{M^{n+}}} = \frac{[RM_m]^n[H^+]^{m.n}}{[RH_m]^n[M^{n+}]^m} * Q \qquad (۳)$$

که در رابطه فوق Q نسبت ضرایب اکتیویته اجزاء تشکیل دهنده محلول است. اگر ضریب جذب فلز M بصورت:

$$D_m = \frac{\sum [m]_{or}}{\sum [m]_{aq}} \qquad (٤)$$

تعریف شود. در صورتی که فلزات استخراج شده در فاز آلی به صورت کمپلکس تشکیل شده باشند. رابطه (۳) به صورت:

$$K = \frac{D^{n}_{M}.[H^+]^{m.n}}{[RH_m]^n.[M^{n+}]^{m-n}} * Q \qquad (۵)$$

نوشته می شود که با گرفتن لگاریتم از این رابطه و جایگزین کردن تعریف pH خواهیم داشت:

$$\log D_m = \frac{1}{n}.\log\frac{K}{Q} + \log[RH_m] + \frac{m-n}{n}\log[m^{n+}] + mpH \qquad (٦\text{-الف})$$

از آنجایـی کـه $\frac{K}{Q}$ تابعـی از دمـا مـی باشـد بـا جایگزیـن کـردن مقـدار انـرژی آزاد ظاهـری معـادل بـا ایـن مقـدار می توان رابطه فوق را بصورت زیر نشان داد:

$$\log D_m = \frac{1}{nRLn10}(-\frac{\Delta H.}{T} + \Delta S) + \log[RH_m] + \frac{m-n}{n}\log[m^{n+}] + mPH \qquad (٦\text{-ب})$$

که در این رابطه RH_m استخراج کننده آلی و ΔH و ΔS به ترتیب معادل آنتالپی ظاهری و آنتروپی ظاهری واکنش استخراج فلز هستند بـا انـدازه گیری مقدار ضریب جذب در شرایط معین و دماهای گوناگون می توان واکنش استوکیومتریک استخراج را معین نموده و مقدار آنتالپی ظاهری و آنتروپی ظاهری جذب را بدست آورد.

مواد

محلول سولفات مس با غلظت ۵ گرم بر لیتر از حل کردن سولفات مس آبدار ($CuSo_{٤}.^{٥}H_{٢}o$) تولید شرکت کیان کاوه و اسید سـولفوریک با خلوص آزمایشگاهی از محصولات شرکت شیمیایی باران، در آب مقطر تهیه شد. فاز آلی به عنوان استخراج کننده حـاوی ۲۰%D_2EHPA و درصـدهای TBP مختلف کـه هردوسـاخت شـرکت Fluka.AB مـی باشـد در کروزیـن تولـید

پالایشگاه تهران تهیه شد.

روش تحقیق:

ابتدا پنج نمونه سولفات مس با غلظت ۵ گرم بر لیتر مس و غلظت های ۰ ، ۱، ۵، ۱۰ و ۵۰ گرم بر لیتر اسیدسولفوریک تهیه شد. همچنین ۵ نوع محلول آلی حاوی ۲۰%D_2EHPA و درصدهای ۰ ، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ از TBP و مابقی کروزین تهیه شد.

برای انجام آزمایش مقدار ۲۰ cc از محلول آبی با ۲۰cc محلول آلی داخل ارلن برای مدت زمان یک ساعت توسط یک دستگاه همزن مکانیکی مخلوط می شوند تا دوفاز آبی و آلی به تعادل برسند. بعداز رسیدن به تعادل مخلوط دوفاز آبی و آلی داخل قیف دکانتور منتقل می شوند تا این دوفاز از هم جدا شوند. پس از اینکه فاز آبی و آلی از هم جدا شوند مقدار غلظت مس در فاز آبی و همچنین pH تعادلی فاز آبی اندازه گیری می شوند. با توجه به برقراری قانون بقای جرم می توان مقدار غلظت مس در فاز آلی را نیز محاسبه کرد.

برای اندازه گیری pH از یک دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت زاگ شیمی و برای اندازه گیری غلظت مس از روش اسپکتوفتومتری استفاده می شود. تمامی آزمایشات در سه دمای ۲۸، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام شده است. برای کنترل درجه حرارت از یک حمام بن ماری با دقت دمایی ۰/۵± درجه سانتیگراد استفاده شده است.

ارائه نتایج و بحث

۱ - تاثیر pH بر میزان استخراج مس :

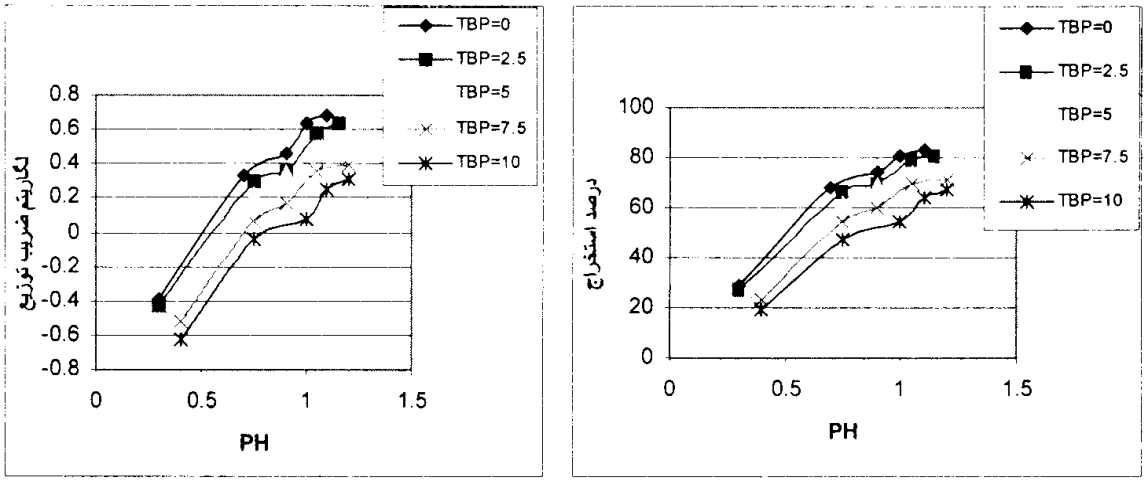
برای بررسی تاثیر pH بر میزان استخراج مس، محلول هایی با غلظت های مختلف اسید سولفوریک تحت آزمایش قرار گرفتند که نتایج حاصل از آزمایش ها در شکل (۱) برای دمای محیط نشان داده شده است.

همانطور که از شکل (الف) مشاهده می شود منحنی درصد استخراج مس بر حسب pH به صورت منحنی S شکل می باشد یا به عبارت دیگر با افزایش pH میزان استخراج مس توسط حلال آلی افزایش می یابد که این قسمت با توجه به واکنش استخراج حلالی مطابقت دارد.

$$2RH + Cu^{2+} \Leftrightarrow R_2Cu + 2H^+$$

که با کاهش اسید یا افزایش pH واکنش به سمت راست پیش می رود که نشان دهنده استخراج می باشد. همانطور که در مراجع مختلف اشاره شده است مقدار pH$_{0.5}$ که در آن ۵۰٪ استخراج صورت گرفته است را pH استخراج می گویند. حال اگر pH تعادلی آبی بیش از pH استخراج باشد استخراج صورت می گیرد. و اگر pH تعادلی کمتر از pH استخراج باشد فرآیند عاری سازی (stripping) صورت خواهد گرفت. راین اساس همانطور که در شکل (الف) مشاهده می شود با افزایش درصد TBP در فاز آلی pH استخراج نیز افزایش می یابد.

چنانچه pH استخراج برای TBP=۰ حدود ۰/۵ می باشد و عمل استخراج در pH های بالاتر تکمیل می شود. ولی برای TBP=%۱۰، pH استخراج حدود ۰/۸۵ می باشد. که اختلاف این دو ۰/۳۵ میباشد. جدول (۱) مقدار pH استخراج مس را در درصدهای مختلف TBP نشان می دهد. در شکل (ب) تغییرات لگاریتم ضریب توزیع مس بر حسب pH مشاهده می شود. این شکل برای TBP های مختلف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش pH مقدار لگاریتم ضریب توزیع افزایش یافته است که این مورد نیز با تئوری یکسان است. نکته دیگر که از روی این منحنی مشاهده می شود اثر TBP می باشد که باعث شده است منحنی به سمت راست برود. که در قسمت های بعد بیشتر به این بحث اشاره شده است.



ب الف

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

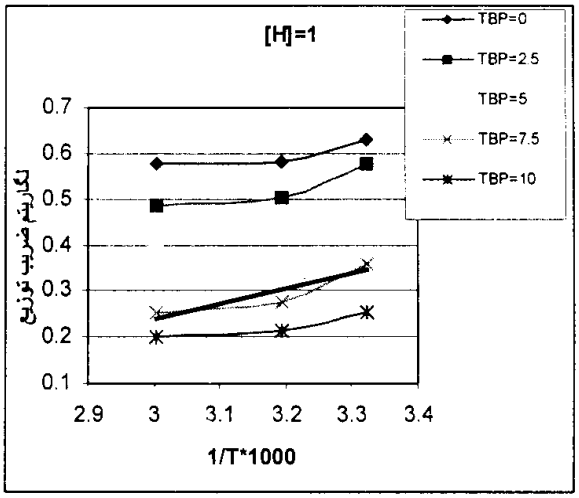
الف) درصد استخراج مس توسط فاز آلی ب)ضریب توزیع مس میان فاز آبی و آلی

۲ - تاثیر دما بر میزان استخراج مس:

براساس رابطه (٦) در صورتیکه لگاریتم ضریب توزیع مس بر حسب عکس دما رسم شود. شیب این منحنی $\frac{-\Delta H}{R\ln 10}$ می باشد. برای بررسی تاثیر دما، میزان ضریب توزیع مس در دمای ۲۸، ٤٠ و ٦٠ درجه سانتیگراد محاسبه شد و نتیجه این بررسی ها برای سیستم حاوی اسید سولفوریک با غلظت ۱ گرم بر لیتر در شکل (۲) نشان داده شده است.

جدول ۱ - مقدار pH استخراج در درصدهای مختلف TBP برای دمای محیط

درصدTBP	۰	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰
pH۰.۵	۰/۵	۰/۵۵	۰/٦	۰/۷	۰/۸۵



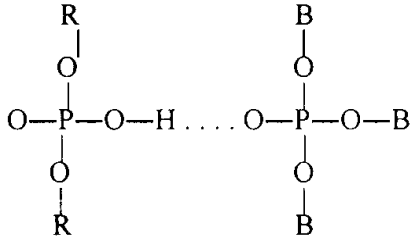
شکل ۲ - تاثیر درجه حرارت بر استخراج مس توسط حلال آلی با غلظت اسید ۱ گرم بر لیتر

همانطور که در شکل (۲) مشاهده می شود این خطوط تقریباً با هم موازی هستند و دارای شیب مثبت می باشد به عبارت دیگر واکنش استخراج مس توسط حلال آلی بکار گرفته شده یک واکنش گرمازا می باشد و آنتالپی متوسط واکنش $\frac{-6Kj}{mol^{o}K}$ می باشد. بنابراین افزایش درجه حرارت باعث کاهش میزان استخراج می شود و به منظور دستیابی به استخراج بهتر عملیات استخراج حلالی بهتراست در دماهای پایین تر انجام شود.

۳- تاثیر غلظت TBP در حلال آلی بر میزان استخراج:

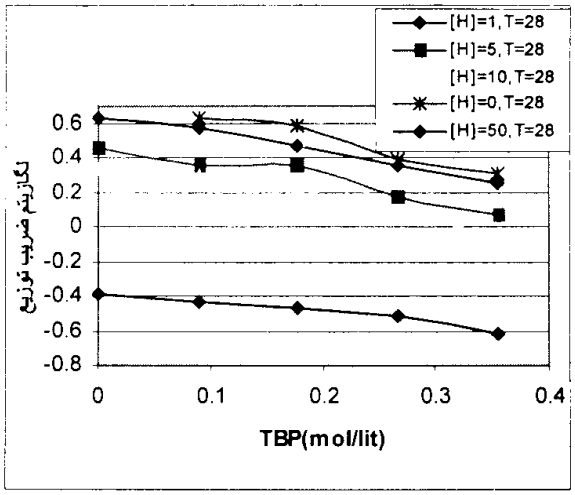
برای بررسی تاثیر TBP می توان دیاگرام لگاریتم ضریب توزیع برحسب غلظت TBP را رسم کرده و یا از روی دیاگرام درصد استخراج برحسب pH که برای TBP های مختلف رسم شده اند به بررسی تاثیر TBP پرداخت.براساس شکل (۱-الف) مشاهده می شود که با افزایش TBP واکنش به سمت راست می رود. یا به عبارت دیگر در یک pH مشخص مقدار مس استخراج شده با افزایش TBP کاهش می یابد.

این کاهش استخراج در یک شرایط معین (pH ثابت) نشان دهنده کاهش غلظت ماده آلی استخراج کننده می باشد که علت کاسته شدن غلظت ماده آلی D_2EHPA مربوط به ساختار شیمیایی D_2EHPA و TBPمی باشد درساختار شیمیایی D_2EHPA ، هیدروژنی که باید به فازآبی برود و مس جذب آلی شود با اکسیژن TBP پیوند هیدروژنی برقرار می کند.

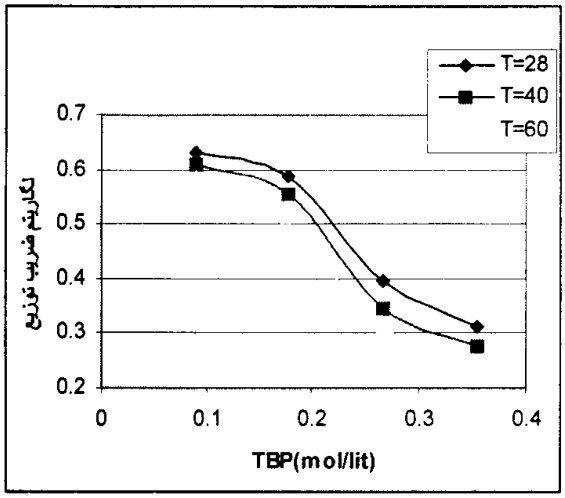


در واقع با افزایش غلظت TBP و برقراری پیوندهای هیدروژنی بیشتر با D_2EHPA ، مقدار D_2EHPA باقیمانده برای واکنش با کاتیون فلزی مس کاهش می یابد که این کاهش در ماده آلی استخراج کننده کاهش درصد استخراج را بدنبال دارد. که این موارد را می توان در شکل (۳) مشاهده کرد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود شیب منحنی ها منفی می باشد. یعنی افزایش TBP باعث کاهش استخراج می شود. نکته دیگر اینکه، شیب در مراحل پایانی (TBP زیادتر) بیشتر از مقادیر ابتدایی می باشد یعنی اینکه اگر دو ماده آلی بادو غلظت مشخص TBP در اختیار داشته باشیم با افزودن مقدار دیگری TBP به این دو، مقدار کاهش درصد استخراج برای این دو مورد یکسان نمی باشد.

شکل(٤) تاثیر همزمان دما و غلظت TBP را بر روی استخراج نشان می دهد. مطابق این شکل واکنش در دمای کمتر بهتر انجام شده است که نشان دهنده گرمازا بودن واکنش می باشد و نیز در یک دمای مشخص افزایش TBP باعث کاهش استخراج شده است. نکته قابل توجه در مورد تاثیر TBP این است که TBP منحنی درصد استخراج بر حسب pH را به سمت راست برده است یعنی pH استخراج را بالا برده است. که در استخراج حلالی این مورد کاربرد زیادی دارد. یعنی برای دو ماده که دارای pH استخراج تقریباً یکسان هستند به کمک این روش می توان بین pH استخراج آنها اختلاف ایجاد کرد. به عبارت دیگر درحالی که ماده ای در شرایط استخراج می باشد ماده دیگر درشرایط بازیافت است.



شکل ۳- تاثیر غلظت TBP بر استخراج مس



شکل ٤- تاثیر غلظت TBP و دما بر استخراج مس

نتیجه گیری

براساس آزمایشات انجام شده نتیجه می شود که:

۱- pH تعادلی یکی از مهمترین عوامل موثر در استخراج حلالی مس می باشد. افزایش pH باعث افزایش استخراج مس می شود.

۲- میزان pH استخراج در مجارت حلال آلی حاوی ۰٪ =TBPبرابر با ۰/۵ می باشند و برای محلول های با TBP بیشتر pH استخراج افزایش می یابد.

۳- شیب تغییرات ضریب توزیع برحسب pH برای تمام حلال ها تقریباً برابر می باشد.

٤- واکنش استخراج مس توسط حلال آلی D_2EHPA-TBP یک واکنش گرمازا می باشد و آنالپی متوسط برای این واکنش $\frac{-6Kj}{mol\,o\,K}$ می باشد.

٥- میزان استخراج با افزایش درصد TBP کاهش پیدا می کند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از آقای علیرضا ساسانی فر که در آماده سازی این مقاله مشارکت داشتند،تشکر می کنم.

مراجع

۱- Marcus, Kertes, " Ion Exchange and selvent Extraction of metal complexes" Wiley inter science, London, ۱۹٦۹.

۲- Biswas, A.K, Davenport, W.G., " Extractive metallurgy of copper" pergamen press, ۱۹۸۰ (۲nd), P.۳۲٦.

۳- مسعود عباسپور، خطیب الاسلام صدرنژاد، اسکندرکشاورز علمداری: " پارامترهای موثر در استخراج مس توسط D_2EHPA " دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۱۳۷۹، ۸٦ ـ ۸۱

٤- اسکندر کشاورز علمداری ، سید خطیب الاسلام صدرنژاد: " ترمودینامیک استخراج مولیبدن توسط حلال آلی TBP " دومین کنگره متالورژی فلزات غیر آهنی ایران، کرمان ۱۳۷۹، ۱۰۲ـ۹۳