

ĆWICZENIE 3

Ekstrakcja miedzi z roztworów amoniakalnych za pomocą ciekłego wymiennicza jonowego

WPROWADZENIE

Ekstrakcją rozpuszczalnikową nazywa się proces przenoszenia substancji z jednej fazy ciekłej do drugiej. Ekstrakcja wykorzystuje zjawisko nierównomiernego podziału ekstrahowanej substancji pomiędzy dwie niemieszające się cieczce (zwykle: roztwór wodny i faza organiczna), przy czym ilość substancji przechodzącej do drugiej fazy zależy od warunków prowadzenia procesu (np.: pH fazy wodnej, skład fazy organicznej, stosunek objętości fazy wodnej do organicznej V_w/V_o). W hydrometalurgii, procesy ekstrakcji rozpuszczalnikowej wykorzystuje się głównie do selektywnego rozdziału mieszaniny jonów metali.

W zależności od własności chemicznych ekstrahentów, podział jonów metali pomiędzy dwie fazy ciekłe może odbywać się na drodze fizycznej lub chemicznej.

Ekstrakcja fizyczna wykorzystuje różnice rozpuszczalności substancji w fazie wodnej i organicznej. W najprostszym przypadku, podział substancji A pomiędzy dwie fazy:



opisuje *prawo podziału Nernsta*:

$$D = \frac{c_o}{c_w} \quad (3.2)$$

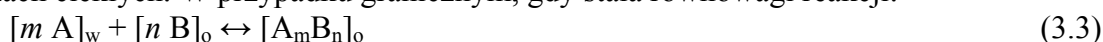
gdzie: D – współczynnik podziału

c_o – stężenie równowagowe substancji A w fazie organicznej

c_w – stężenie równowagowe substancji A w fazie wodnej

Prawo podziału wskazuje, że w określonej temperaturze stosunek stężeń substancji A w obu fazach jest wielkością stałą. Współczynnik podziału D opisuje stan równowagi (3.1), zatem nie zależy od całkowitego stężenia substancji oraz stosunku objętości obu faz (o/w). Prawo Nernsta stosuje się w tej formie tylko w roztworach rozcieńczonych, gdy stan cząsteczkowy¹ substancji rozpuszczonej jest jednakowy w obu fazach. W hydrometalurgii warunki te rzadko są spełniane.

Ekstrakcja z mechanizmem wymiany jonowej (kationowej lub anionowej) związana jest z przebiegiem reakcji chemicznej substancji A ze składnikiem B zawartym w jednej lub obu fazach, przy czym produkt tej reakcji A_mB_n jest w rozpuszczalny w różnym stopniu w obu fazach ciekłych. W przypadku granicznym, gdy stała równowagi reakcji:



jest duża, a związek A_mB_n jest nierozpuszczalny w np. w fazie wodnej jest możliwa ilościowa ekstrakcja substancji A (w postaci A_mB_n) z fazy wodnej do organicznej.

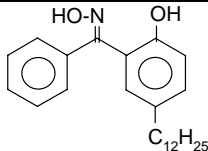
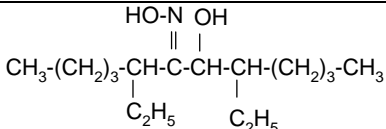
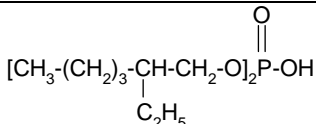
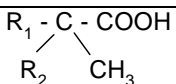
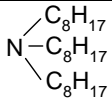
Jako substancję B stosuje się związki organiczne zawierające heteroatomy (N, O, P, S) w charakterystycznych grupach funkcyjnych (tabela 3.1), zdolnych do tworzenia połączeń

¹ Postać, w jakiej występuje substancja np. cząsteczki, jony, konglomeraty cząsteczek.

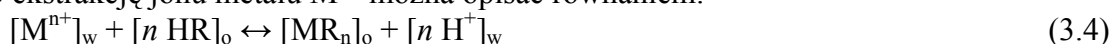
kompleksowych (chelatowych) typu A_mB_n z kationami metali. Substancja B jest zwykle rozpuszczona w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku organicznym.

Tabela 3.1

Wybrane ciekłe wymiennicze jonowe stosowane w hydrometalurgii.

| Mechanizm ekstrakcji | Nazwa ekstrahenta | Wzór chemiczny | Zastosowanie w ekstrakcji |
|----------------------|---|--|---------------------------|
| Tworzenie chelatów | LIX 64 α - hydroksyoksym |  | miedź, nikiel |
| | LIX 63 α - hydroksyoksym |  | miedź |
| Wymiana kationowa | D2EHPA kwas di-2-etyloheksylofosforowy |  | miedź, cynk |
| | Versatic kwasy karboksylowe |  | miedź, nikiel |
| Wymiana anionowa | TOA tri-n-oktyloamina |  | uran |
| | LA-1, LA-2 aminy II-rzędowe | $R_1 - NH - R_2$ | uran |

Ekstrakcję przy użyciu ciekłych wymienniczy jonowych stosuje się przede wszystkim do ilościowego wydzielania, koncentrowania i rozdzielania kationów metali. W najprostszym sposobie ekstrakcję jonu metalu M^{n+} można opisać równaniem:



W tych warunkach następuje wymiana kationów: jony metalu M^{n+} przechodzą z fazy wodnej do organicznej, natomiast jony wodorowe H^+ z fazy organicznej do wodnej. Ten ostatni proces powoduje zakwaszenie roztworu wodnego. Obniżanie pH fazy wodnej prowadzi do przesuwania się stanu równowagi (3.4) w lewą stronę, a przy pewnej wartości pH ekstrahent traci zdolność ekstrakcji.

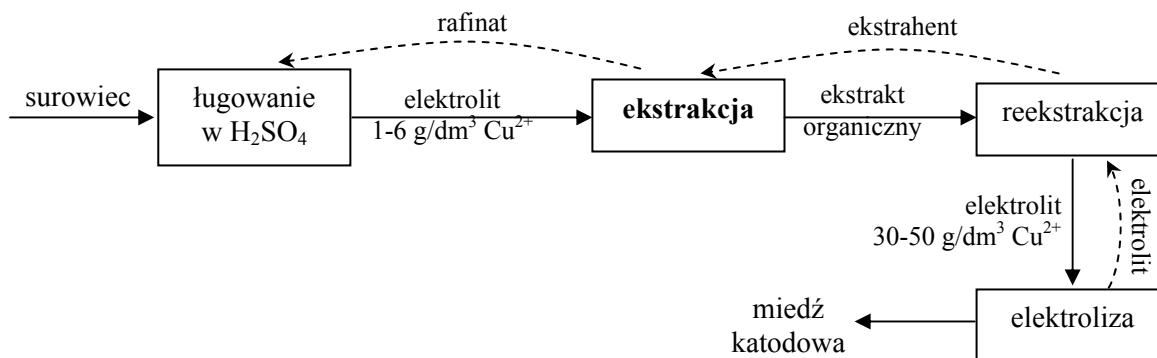
Proces ekstrakcji rozpuszczalnikowej zwykle nie jest specyficzny. Oznacza to, że dany ekstrahent reaguje z kilkoma kationami obecnymi w roztworze wodnym. Zdolność ekstrakcji pierwiastków charakteryzowana jest przez *współczynnik selektywności S*:

$$S = \frac{D_I}{D_{II}} \quad (3.5)$$

gdzie: D_I i D_{II} to współczynniki podziału składników I i II. W takim przypadku selektywne rozdzielanie mieszaniny jonów metali jest możliwe wówczas, gdy stałe równowagi reakcji (3.4) różnią się między sobą.

Metody ekstrakcyjne stosuje się przede wszystkim do selektywnego rozdzielenia mieszanin jonów metali o podobnych właściwościach chemicznych oraz zateżenia rozcieńczonych roztworów po ługowaniu ubogich surowców.

Jedną z dziedzin, w której wykorzystuje się metody ekstrakcji na skalę przemysłową, jest produkcja miedzi. Schemat produkcji miedzi metodą hydrometalurgiczną z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej przedstawiono na rys.3.1.



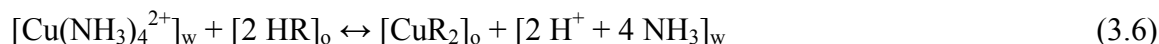
Rys.3.1. Schemat ciągłej produkcji miedzi metodą hydrometalurgiczną z zastosowaniem ekstrakcji.

Jako surowiec wyjściowy stosuje się odpadową rudę tlenkową. Tlenki miedzi łatwo rozpuszczają się w roztworze kwasu siarkowego. Uzyskuje się wówczas rozcieńczone roztwory zawierające $1-6 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$. Roztwory te są zanieczyszczone innymi metalami, zawierają znaczne ilości żelaza. Z tego względu nie jest możliwy bezpośredni odzysk miedzi. Zateżnienie roztworu z jednoczesnym selektywnym oddzieleniem miedzi uzyskuje się zatem na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Proces ekstrakcji zachodzi bardzo szybko (w warunkach przemysłowych stan równowagi osiąga się w ciągu 3-4 min.), sprzyja temu intensywne mieszanie cieczy. Proces reekstrakcji miedzi z fazy organicznej prowadzi się 2-3 stopniowo za pomocą kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór wodny zawiera $30-50 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ oraz $90-130 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Kierowany jest on do odzysku miedzi na drodze elektrolizy. Przedstawiony schemat produkcji charakteryzuje się zamkniętym obiegiem roztworów.

Przykładami ekstrahentów niespecyficznych, lecz wysoce selektywnych względem jonów Cu^{2+} są związki z grupy hydroksyoksymów o nazwie handlowej LIX. Są one stosowane do ekstrakcji miedzi zarówno z roztworów słabo kwaśnych (np. LIX 63, LIX 6022), jak i amoniakalnych (np. LIX 64). Należy jednak zauważyć, że ekstrakcja z roztworów kwaśnych jest o wiele skuteczniejsza niż z alkalicznych. Wynika to z faktu, iż w odróżnieniu od roztworów kwaśnych, stężenie metalu ekstrahowanego w roztworach amoniakalnych musi być dość wysokie. Wiąże się to z mniejszą pojemnością ekstrahentów w roztworach zasadowych.

Sumaryczne reakcje ekstrakcji miedzi można zapisać w uproszczonej formie jako:

- z roztworów amoniakalnych zawierających skompleksowane jony miedzi



- z roztworów siarczanowych zawierających proste jony miedzi



Stałe równowagi K_e reakcji (3.6) i (3.7) opisuje wyrażenie:

$$K_e = \frac{[CuR_2]_o [H^+]_w^2}{[Cu^{2+}]_w [HR]_o^2} \quad (3.8)$$

(w przypadku roztworów amoniakalnych stężenie NH_3 jest duże i można uznać je za stałe).

Jeśli przyjmie się założenie, że w fazie wodnej metal występuje tylko w postaci kationu Cu^{2+} , a w fazie organicznej tylko w postaci chelatu CuR_2 , wówczas współczynnik podziału (tzw. pozorny) można zdefiniować jako:

$$D = \frac{[CuR_2]_o}{[Cu^{2+}]_w} = K_e \frac{[HR]_o^2}{[H^+]_w^2} \quad (3.9)$$

lub

$$\log D = \log K_e + 2 \log [HR]_o + 2 pH \quad (3.10)$$

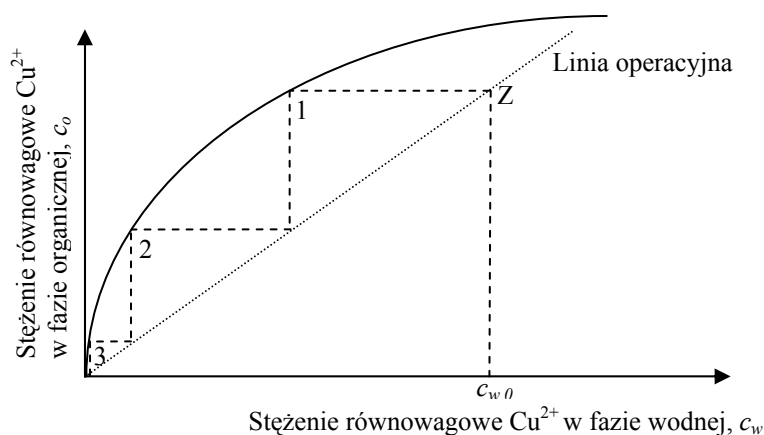
Zarówno stała ekstrakcji K_e wyrażona za pomocą stężeń, jak i współczynnik podziału zależą od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika, początkowych stężeń reagentów, pH oraz stosunku objętościowego fazy organicznej do wodnej (o/w).

Do opisu ekstrakcji stosuje się także parametr określany jako *wielkość ekstrakcji E*:

$$E = \frac{[M^{n+}]_o V_o}{[M^{n+}]_{w,0} V_w} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

czyli stosunek zawartości jonów metalu w fazie organicznej do początkowego stężenia jonów w fazie wodnej.

Zdolność przenoszenia danego składnika przez fazę organiczną można zobrazować przedstawiając tzw. *izotermę ekstrakcji*, czyli wyznaczoną doświadczalnie zależność stężeń równowagowych substancji ekstrahowanej w obydwu fazach. Na rys.3.2 przedstawiono przykładowy przebieg izotermi ekstrakcji miedzi. Zwykle jest to zależność krzywoliniowa. Wynika to z faktu, że przejście miedzi do fazy organicznej wiąże się z reakcją chemiczną prowadzącą do zmiany stanu cząsteczkowego.



Rys.3.2. Izoterma ekstrakcji. Wyznaczanie liczby stopni ekstrakcji metodą McCabe-Thiele'a.

W przypadku, gdyby miedź występowała w obydwu fazach w takiej samej postaci cząsteczkowej omawiana zależność byłaby linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych.

W celu określenia liczby stopni ekstrakcji, jakie należy wykonać, aby całkowicie przeprowadzić jony metalu z fazy wodnej do organicznej, stosuje się zwykle *metodę graficzną McCabe-Thiele'a*. Po wykreśleniu izotermy ekstrakcji w układzie współrzędnych $c_o = f(c_w)$ prowadzi się tzw. linię operacyjną. Jest to prosta o współczynniku kierunkowym równym stosunkowi fazowemu V_w/V_o , przechodząca przez początek układu współrzędnych. Następnie prowadzi się prostą prostopadłą do osi c_w (rys.3.2) w punkcie odpowiadającym maksymalnemu stężeniu jonów metalu w fazie wodnej ($c_{w,0}$). Obie proste przecinają się w punkcie Z. Rozpoczynając od punktu Z rysuje się linię poziomą do przecięcia się z izotermą – punkt 1. Punkt ten przedstawia stężenia równowagowe fazy wodnej i organicznej odpowiadające pierwszemu stopniowi ekstrakcji. Stężenie równowagowe fazy wodnej jest równocześnie stężeniem wyjściowym dla drugiego stopnia ekstrakcji. W analogiczny sposób wyznacza się punkty odpowiadające kolejnym stopniom ekstrakcji (punkty: 2 i 3 na rys.3.2)

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wielkości charakteryzujących proces ekstrakcji miedzi z amoniakalnych roztworów wodnych przy użyciu ekstrahenta LIX 622.

MATERIAŁY I APARATURA

| | |
|--|---|
| 2 cylindry miarowe 500 cm ³ | Roztwór do ekstrakcji o składzie: |
| 2 cylindry miarowe 50 cm ³ | 0,4-0,5 M Cu ²⁺ + 4M (NH ₃ +NH ₄ ⁺) + 0,8M CO ₃ ²⁻ |
| 3 rozdzielacze 500 cm ³ | 10 % LIX 622 w rozpuszczalniku ESCAID 110 |
| 8 rozdzielaczy 100 cm ³ | 20 % LIX 622 w rozpuszczalniku ESCAID 110 |
| 11 erlenmayerek 100 cm ³ | 30 % LIX 622 w rozpuszczalniku ESCAID 110 |
| 3 erlenmayerki 250 cm ³ | 0,1 M EDTA |
| 11 lejków | 80 % CH ₃ COOH |
| 11 lejków ze ściętą nóżką | 2 M CH ₃ COOH |
| 2 lejki małe | 0,1 % PAN |
| 3 kolby miarowe 1 dm ³ | sączone filtry |
| 8 kolb miarowych 500 cm ³ | |
| 2 biurety 50 cm ³ | |
| 1 pipeta 5 cm ³ | |
| statyw drewniany | |
| 3 statywy z łapami okrągłymi | |
| wytrząsarka | |

WYKONANIE ĆWICZENIA

- A. W ćwiczeniu przeprowadza się ekstrakcję jonów Cu²⁺ z amoniakalno-węglanowego roztworu wodnego do fazy organicznej (roztwory LIX 622) – wg punktów I-III opisanych poniżej. W każdej serii pomiarowej sposób przeprowadzenia ekstrakcji jest analogiczny: do suchych kolb miarowych odmierza się za pomocą cylindra odpowiednie objętości roztworów: wodnego i organicznego. Kolby należy szczelnie zamknąć korkiem i zabezpieczyć, a następnie umieścić w uchwycie wytrząsarki i uruchomić urządzenie. Po upływie zadanego czasu, zatrzymać urządzenie, a całość

cieczy przelać do suchych rozdzielaczy. Po rozdzieleniu faz, roztwór wodny przefiltrować przez sącdek do suchych erlenmayerek. Z otrzymanego przesącza należy pobrać dwie próbki roztworu o objętości 5 cm^3 w celu określenia stężenia jonów Cu^{2+} .

- B. Oznaczanie stężenia jonów miedzi przeprowadza się na drodze *miareczkowania kompleksometrycznego* z zastosowaniem EDTA (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego) w obecności PAN (1-(2-pirydyloazo)-naftol) jako wskaźnika. Reakcję między metalem, a EDTA, którego anion można zapisać w postaci skróconej $(\text{H}_2\text{Y})^{2-}$ opisuje równanie:



Pobraną próbkę elektrolitu (5 cm^3) należy zobojętnić 2 M roztworem kwasu octowego do zmiany zabarwienia z granatowego na zielonkawoniebieskie, dodać 1 cm^3 stężonego kwasu octowego, 3-4 krople 0,1 % alkoholowego roztworu PAN i miareczkować mianowanym 0,1 M roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z czerwonego na żółtawozielone.

I. Kinetyka procesu ekstrakcji

1. Do dwóch erlenmayerek należy pobrać próbki roztworu amoniakalnego o objętości 5 cm^3 w celu określenia początkowego stężenia jonów miedzi $c_{w,0}$.
2. Do 4 suchych kolb miarowych 500 cm^3 odmierzyć po 50 cm^3 roztworów: wodnego i 20% roztworu LIX 622 (stosunek objętości fazy organicznej do wodnej o/w = 1). Wytrząsanie z roztworów należy prowadzić przez zadany czas (np.: 5, 15, 30, 60, 240 s).
3. Po zakończeniu ekstrakcji i rozdzieleniu faz należy oznaczyć stężenie jonów Cu^{2+} w fazie wodnej. Uzyskane wyniki należy zanotować w tabeli 3.2. Na podstawie analizy roztworów wodnych po ekstrakcji należy określić czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi t_R . Tak wyznaczony czas stosuje się w kolejnych doświadczeniach.

Tabela 3.2
Kinetyka procesu ekstrakcji – wyniki pomiarów

o/w = 1 $t_R = \dots\dots\dots$ s

| Nr próbki | Czas wytrząsania $t, \text{ s}$ | Objętość EDTA $v_{EDTA}, \text{ cm}^3$ | Stężenie $\text{Cu}^{2+}, \text{ g/dm}^3$ | |
|-----------|------------------------------------|---|---|-----------------------|
| | | | faza wodna c_w | faza organiczna c_o |
| 0 | 0 | | | 0 |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |

II. Wyznaczenie izotermy ekstrakcji

1. Pomiary wykonuje się stosując różne stosunki objętości fazy organicznej do wodnej (4:1; 3:1; 2:1; 1:2; 1:4). Czas wytrząsania wynosi t_R . Do 5 suchych kolb miarowych odmierzyć odpowiednie objętości roztworów: wodnego i 20% roztworu LIX 622.
2. Po zakończeniu ekstrakcji i rozdzieleniu faz należy oznaczyć stężenie jonów Cu^{2+} w fazie wodnej. Uzyskane wyniki należy zanotować w tabeli 3.3.

III. Wpływ stężenia fazy organicznej na stopień ekstrakcji jonów Cu^{2+}

1. Pomiary wykonuje się stosując roztwory LIX 622 o różnych stężeniach: 10%, 20% i 30%. Stosunek objętości fazy organicznej do wodnej $o/w = 1$. Czas wytrząsania wynosi t_R . Do 2 suchych kolb miarowych (500 cm^3) odmierzyć po 50 cm^3 roztworu wodnego oraz roztworów LIX 622 o różnych stężeniach: 10% i 30 % (wyniki dla 20% LIX 622 uzyskuje się w pomiarach opisanych w punkcie I).
2. Po zakończeniu ekstrakcji i rozdzieleniu faz należy oznaczyć stężenie jonów Cu^{2+} w fazie wodnej. Uzyskane wyniki należy zanotować w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

Wpływ stężenia fazy organicznej na stopień ekstrakcji jonów Cu^{2+} - wyniki pomiarów
 $t_R = \dots\dots\dots \text{s}$ $o/w = 1$ stężenie początkowe Cu^{2+} $c_{w,0} = \dots\dots\dots \text{g/dm}^3$

| Nr próbki | Stężenie LIX 622, $c_{LIX}, \%$ | Objętość EDTA v_{EDTA}, cm^3 | Stężenie $\text{Cu}^{2+}, \text{g/dm}^3$ | | Stopień ekstrakcji $E, \%$ | Współczynnik podziału D | $\log D$ |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| | | | faza wodna c_w | faza organiczna c_o | | | |
| 1 | 10 | | | | | | |
| 2 | 20 | | | | | | |
| 3 | 30 | | | | | | |

OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. W oparciu o wyniki analizy miareczkowej należy obliczyć stężenie jonów miedzi w fazie wodnej c_w [g/dm³]:

$$c_w = \frac{c_{EDTA} \cdot v_{EDTA} \cdot M_{Cu}}{v_P} \quad (3.13)$$

gdzie: c_{EDTA} – stężenie roztworu EDTA; 0,1 mol/dm³
 v_{EDTA} – objętość roztworu EDTA, zużytego na miareczkowanie; cm³
 M_{Cu} – masa molowa miedzi; 63,5 g/mol
 v_P – objętość próbki elektrolitu pobranej do miareczkowania; 5 cm³

2. Stężenie jonów Cu²⁺ w fazie organicznej c_o wyznacza się pośrednio, znając stężenia w fazie wodnej: początkowe $c_{w,0}$ oraz po zakończeniu ekstrakcji c_w :

$$c_o = \frac{(c_{w,0} - c_w) \cdot V_w}{V_o} \quad (3.14)$$

gdzie: V_w – objętość fazy wodnej, cm³
 V_o – objętość fazy organicznej, cm³

3. W oparciu o wyniki pomiarów przeprowadzonych w **punkcie I** (Kinetyka procesu ekstrakcji) wykreślić zależność $c_o = f(t)$, a następnie wyznaczyć graficznie czas potrzebny do ustalenia stanu równowagi t_R .
4. W oparciu o wyniki uzyskane w **punkcie II** (Wyznaczenie izotermy ekstrakcji) sporządzić wykres zależności:
 - $c_o = f(c_w)$ - izoterma ekstrakcji
 - $c_o = f(o/w)$
 - $E = f(c_w)$
 - $E = f(o/w)$
 - $D = f(o/w)$
 - $\log D = f(\log o/w)$
5. Na podstawie przebiegu izotermy ekstrakcji wyznaczyć metodą McCabe-Thiele'a liczbę stopni ekstrakcji miedzi z roztworu wyjściowego, przy założeniu $o/w = 1$.
6. W oparciu o wyniki pomiarów przeprowadzonych w **punkcie III** (Wpływ stężenia fazy organicznej na stopień ekstrakcji jonów Cu²⁺) wykreślić zależność $c_o = f(c_{LIX})$.
7. Przeprowadzić szczegółową dyskusję uzyskanych wyników.