

EKSTRAHENTY PRZEMYSŁU HYDROMETALURGICZNEGO

EXTRACTANTS OF HYDROMETALLURGICAL INDUSTRY

Iwona Mądrzak-Litwa

Aleksandra Borowiak-Resterna

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-695 Poznań

e-mail: iwona.madrzak-litwa@doctorate.put.poznan.pl

Abstract: The rapid development of the hydrometallurgical industry is the answer to the constantly decreasing resources of rich metal ores and the need for separation of metals from low-grade ores, conglomerates and various types of industrial wastes. The development of more effective leaching methods, as well as obtaining new, selective extractants, which are used for the purification of leach solutions in an extraction-stripping step, are the reason for the great progress that has been made in this industry. The appropriate selection of the extraction conditions (pH, the concentration of an extractant, the presence of a modifier) can highlight the advantages of the extractant and minimize its disadvantages, and thereby it makes the extraction process highly efficient. The use of selective extractants in relation to the selected metal ions, reduces the total cost of the recovery of metals from ores and secondary raw materials. The requirements for extractants, and discussion of extractants main groups (acidic, alkaline, chelating, and solvating) are presented in this paper. The reactions occurring in the two-phase systems in the extraction of metal ions, and the extractants most commonly used in hydrometallurgical processes are shown.

Keywords: extractant, hydrometallurgy, extraction, recovery of metals, metal ores.

Wprowadzenie

Przemysł metalurgiczny wykorzystuje zasadniczo dwa typy procesów do pozyskiwania metali z rud metalicznych. Pierwszym z nich są procesy pirometalurgiczne, zwane procesami „ogniowymi”, z uwagi na prowadzenie ich w wysokich temperaturach. Ze względu na zmniejszające się zasoby rud bogatych w metale, konieczna jest eksploatacja złóż niskoprocenowych, a także konglomeratów, których przetwarzanie za pomocą metod ogniowych staje się ekonomicznie nieopłacalne. Dodatkowym argumentem przemawiającym na niekorzyść pirometalurgii jest emisja dużych ilości gazowych zanieczyszczeń (SO_2 , CO_x). Metody ogniowe zastępowane są przez hydrometalurgię, opierającą się na procesach mokrych. Zmielona i wzbogacona skała poddawana jest ługowaniu. Proces ten ma na celu przeprowadzenie trudno rozpuszczalnych związków metali w ich sole, dobrze rozpuszczalne w roztworach wodnych. Ługowanie rudy prowadzi się między innymi wodnymi roztworami kwasów, wodorotlenków, a także takich soli, jak chlorek żelaza(III) czy chlorek miedzi(II). Wodny roztwór uzyskany po ługowaniu zawiera jony wielu metali. Selektywne wydzielanie metali można prowadzić różnymi sposobami, a jednym z najbardziej popularnych jest ekstrakcja. W ostatnim etapie procesu hydrometalurgicznego otrzymuje się czysty metal, najczęściej na drodze elektrolizy lub cementacji.

Opis zagadnienia

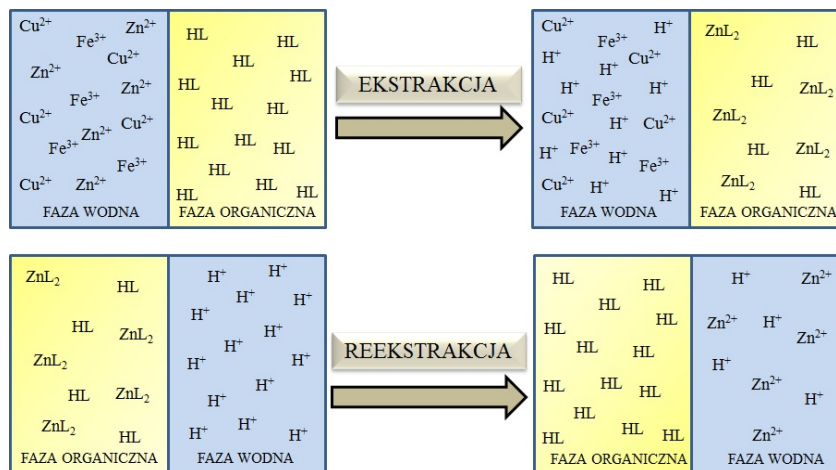
Ekstrakcja w układzie ciecz – ciecz umożliwia wyodrębnienie pożądanego składnika z mieszaniny i przeniesienie go do cieczy, w której charakteryzuje się on lepszą rozpuszczalnością. W tym celu wykorzystywane są dwa niemieszające się roztwory, z reguły są to układy faza wodna – faza organiczna.

Jony metali występują w roztworze wodnym w postaci hydratów, a więc wykazują charakter hydrofilowy. W celu przeniesienia jonów metali z roztworu wodnego, uzyskanego na przykład po ługowaniu rudy, do fazy organicznej konieczne jest zwiększenie ich hydrofobowości. Jest to możliwe, gdy cząsteczki wody otaczające jon metalu zostaną zastąpione cząsteczkami amfifilowego związku organicznego. Reakcja zachodzi najczęściej na granicy faza wodna – faza organiczna, a następnie obojętny, hydrofobowy kompleks jest przenoszony do wnętrza fazy organicznej. Związek organiczny tworzący kompleksy z jonami metali nazywany jest ekstrahentem [1].

Na rys. 1 przedstawiono schemat przykładowego procesu selektywnej ekstrakcji i reekstrakcji jonów cynku za pomocą ekstrahenta o charakterze kwasowym. W pierwszym etapie polimetaliczna surówka (faza wodna) poddawana jest kontaktowi z fazą organiczną zawierającą ekstrahent (HL). W wyniku reakcji chemicznej jonów cynku z ekstrahentem, zachodzącej na granicy

faz, powstaje obojętny elektrycznie kompleks ZnL_2 , który z uwagi na charakter hydrofobowy, zostaje przeniesiony do fazy organicznej. Aby możliwe było wydzielenie czystego metalu, konieczne jest przeprowadzenie procesu odwrotnego do ekstrakcji, czyli

reekstrakcji. Polega ona na rozłożeniu kompleksu ekstrahent–metal i przeniesieniu jonów metalu ponownie do roztworu wodnego. Kompleksy metali z ekstrahentem kwasowym ulegają rozkładowi zwykle pod wpływem rozcieńczonych roztworów kwasów nieorganicznych.



Rys.1. Schemat procesu ekstrakcji i reekstrakcji.

Efektywność procesu hydrometalurgicznego, sprowadzająca się do czystości metali wydzielanych z rud, jest nierozdzielnie związana z ekstrahentami stosowanymi w etapie ekstrakcji. Dobrym ekstrahentem stawia się szereg wymagań, takich jak [2]:

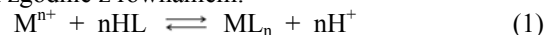
- selektywność kompleksowania wybranych jonów metali,
- minimalna rozpuszczalność w fazie wodnej, a tym samym nietworzenie emulsji,
- bardzo dobra rozpuszczalność w handlowych rozcieńczalnikach organicznych, pozwalająca przygotować roztwory o dużym stężeniu,
- łatwość rozkładania kompleksów w procesie reekstrakcji, a zarazem łatwa regeneracja ekstrahenta,
- możliwość wielokrotnego wykorzystania zregenerowanego ekstrahenta,
- stosunkowo duża szybkość procesów ekstrakcji i reekstrakcji,
- tania i prosta metoda syntezy,
- nietoksyczność, niepalność oraz brak działania korozyjnego wobec aparatury.

Aby możliwe było przenoszenie jonów metali z fazy wodnej do fazy organicznej, ekstrahent musi posiadać zdolność adsorbowania na granicy międzyfazowej. Zdolność ta jest konsekwencją amfifilowej budowy ekstrahenta. Każdy ekstrahent powinien posiadać w swej cząsteczce mniejszy objętościowo fragment hydrofilowy, umożliwiający adsorpcję na granicy faz oraz większy objętościowo fragment hydrofobowy, zalewniający lepszą rozpuszczalność w fazie organicznej [2]. Podstawowy podział ekstrahentów opiera się na charakterze fragmentu hydrofilowego, który decyduje o

sposobie powstawania kompleksu metal – ekstrahent. Można zatem wyróżnić ekstrahenty: kwasowe, zasadowe, chelatujące i solwujące [3].

Ekstrahenty kwasowe

Do tej grupy ekstrahentów zaliczane są przede wszystkim kwasy organiczne (HL), które tworząc związek kompleksowy z jonami metalu (M^{n+}) oddysocjują proton zgodnie z równaniem:

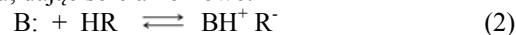


W miarę postępu ekstrakcji zwiększa się kwasowość roztworu wodnego, co skutkuje zmniejszaniem się szybkości ekstrakcji. Konieczne jest zatem usuwanie nadmiaru kationów wodorowych.

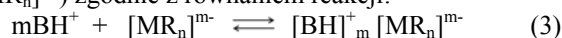
W tab. 1 zestawiono najważniejsze ekstrahenty kwasowe stosowane w przemyśle hydrometalurgicznym.

Ekstrahenty zasadowe

Przedstawicielami tej grupy są aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe, a także czwartorzędowe sole amoniowe. Aminy, jako zasady ($B:$), w większości przypadków w obecności nieorganicznego kwasu (HR) ulegają protonowaniu, dając sole amoniowe:

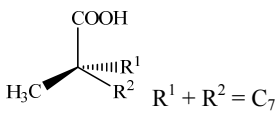
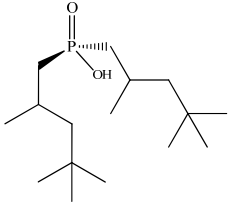
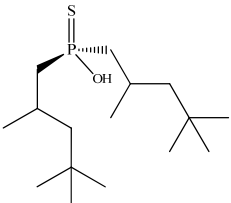
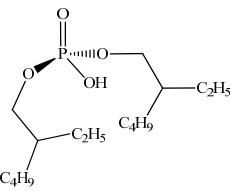


Utworzenie kompleksu jonu metalu ze sprotonowaną aminą (BH^+) możliwe jest przez powstanie pary jonowej pomiędzy sprotonowaną aminą i ujemnie naładowanym kompleksem metalu z ligandem nieorganicznym ($[MR_n]^{m-}$) zgodnie z równaniem reakcji:

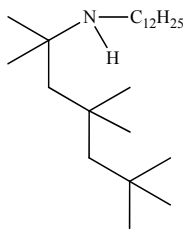
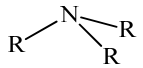
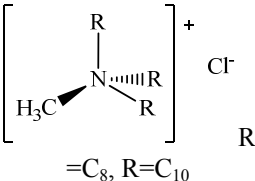


W tab. 2 zebrano przykłady ekstrahentów zasadowych.

Tab. 1. Przykłady ekstrahentów kwasowych.

Nazwa handlowa	Nazwa substancji aktywnej	Wzór	Zastosowanie	Literatura
Versatic 10	Wysoce rozgałęziony kwas dekanowy	 $R^1 + R^2 = C_7$	Ekstrakcja Ni(II) z roztworów siarczanowych	[4]
Cyanex 272	Kwas bis(2,4,4-trimetylopentyl)-fosfinowy		Separacja Co(II) i Ni(II) w układach siarczanowych; Ekstrakcja Cu(II) z roztworów siarczanowych	[5, 6]
Cyanex 302	Kwas bis(2,4,4-trimetylopentyl)-monotiofosfinowy		Ekstrakcja Zn(II) z roztworów siarczanowych; Ekstrakcja Cu(II) z roztworów siarczanowych i chlorkowych	[6-8]
DEHPA	Wodorofosforan bis(2-etyloheksylu) (handlowa nazwa: kwas di(2-etyloheksyl)-fosforowy)		Ekstrakcja Zn(II) i Cu(II) z roztworów siarczanowych	[9, 10]

Tab. 2. Przykłady ekstrahentów zasadowych.

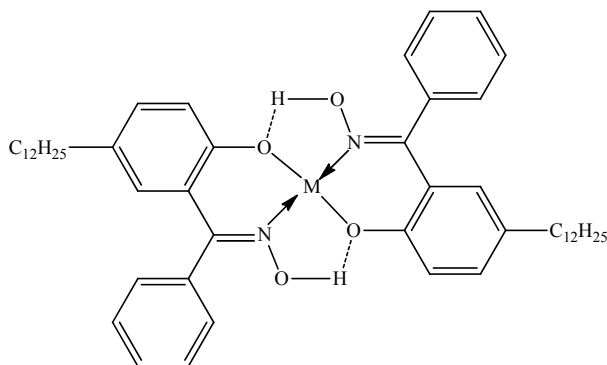
Nazwa handlowa	Nazwa substancji aktywnej	Wzór	Zastosowanie	Literatura
Amberlite LA-2	N-Dodecylo-N-(1,1,3,3,5,5-heksametyloheksylo)amina		Ekstrakcja Cd(II) i Ga(III) z roztworów chlorkowych	[11, 12]
Alamine 336	Mieszanka trioktyloaminy i tridecyloaminy	 $R=C_8, R=C_{10}$	Ekstrakcja U(VI) z roztworów siarczanowych; Ekstrakcja Co(II) i Ni(II) z roztworów chlorkowych; Ekstrakcja Zn(II) z roztworów halogenkowych	[13-16]
Aliquat 336	Mieszanka chlorku metylotrioktyloamoniowego i chlorku tridecyloamoniowego	 $=C_8, R=C_{10}$	Separacja Zn(II) i Cd(II) od Ni(II) i Co(II) w układach chlorkowych; Ekstrakcja Cr(III) z roztworów chlorkowych	[17-19]

Ekstrahenty chelatujące

Do ekstrahentów tej grupy zaliczane są zarówno ekstrahenty o charakterze kwasowym, jak i zasadowym. Nadrzędną cechą ekstrahentów chelatujących jest zdolność tworzenia związków kompleksowych poprzez zajmowanie co najmniej dwóch miejsc w sferze koordynacyjnej jonu metalu. Atomy ekstrahenta łączące się z jonem metalu powinny być tak rozmieszczone, aby możliwe było powstawanie trwałych pierścieni pięciolub sześcioczłonowych [2]. Na rys. 2 przedstawiono

kompleks chelatuowy oksymu 5-dodecylo-2-hydroksybenzofenonu z jonem metalu(II).

Popularne ekstrahenty chelatujące zebrano w tab. 3. Reprezentują one grupę hydroksyoksymów, β -diketonów i pochodnych 8-hydroksychinoliny. Mieszanki różnych ekstrahentów charakteryzują się zazwyczaj lepszymi właściwościami ekstrakcyjnymi od pojedynczych ekstrahentów i dlatego w procesach przemysłowych często wykorzystywane są układy mieszane.



Rys. 2. Kompleks chelatuowy oksymu 5-dodecylo-2-hydroksybenzofenonu z jonem metalu(II).

Tab. 3. Przykłady ekstrahentów chelatujących.

Nazwa handlowa	Nazwa substancji aktywnej	Wzór	Zastosowanie	Literatura
LIX 64N (LIX 64 + LIX 63)	Oksym 5-dodecylo-2-hydroksybenzofenonu + oksym 7-hydroksy-5,8-dietylododekan-6-onu		Ekstrakcja Cu(II) z roztworów siarczanowych; Ekstrakcja Ni(II) z roztworów amoniakalnych	[20-22]
LIX 54	1-Fenylodekano-1,3-dion		Ekstrakcja Cu(II) z roztworów amoniakalnych	[23, 24]
KELEX 100	7-(4-Etylo-1-metylooktylo)-8-hydroksychinolina		Ekstrakcja Cu(II) i Zn(II) z roztworów chlorkowo-siarczanowych	[25-28]

Ekstrahenty solwujące

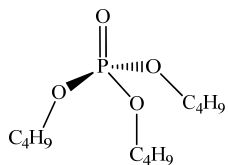
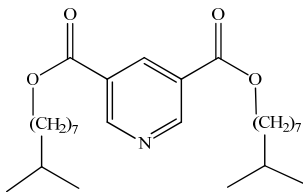
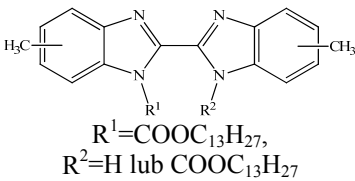
Działanie tego typu ekstrahentów polega na solwatacji obojętnego elektrycznie kompleksu metalu (MR_n) przez cząsteczki ekstrahenta (L), zawierającego co najmniej jeden atom z wolną parą elektronową, według następującego równania:



Konsekwencją solwatacji jest zastępowanie otoczki hydratacyjnej cząsteczkami ekstrahenta [1, 2].

W tab. 4 przedstawiono przykłady ekstrahentów solwujących.

Tab. 4. Przykłady ekstrahentów solwujących.

Nazwa handlowa	Nazwa substancji aktywnej	Wzór	Zastosowanie	Literatura
TBP	Fosforan tributylu		Ekstrakcja uranu(VI, IV); Regeneracja paliwa nuklearnego	[29-31]
ACORGA CLX 50	Pirydyno-3,5-dikarboksylan diizodecyłu		Ekstrakcja Cu(II) z roztworów chlorkowych	[32, 33]
ACORGA ZNX 50	Mieszanka 1-(tridecyloksykarbonylo)-dimetylo-2,2'-bibenzimidazolu oraz 1,1'-bis(tridecyloksykarbonylo)-dimetylo-2,2'-bibenzimidazolu	 R ¹ =COOC ₁₃ H ₂₇ , R ² =H lub COOC ₁₃ H ₂₇	Ekstrakcja Zn(II) z roztworów chlorkowych	[34-36]

Podsumowanie

Należy stwierdzić, że odpowiedni dobór hydrofilowych grup elektronodonorowych oraz hydrofobowych łańcuchów alkilowych pozwala na „konstruowanie” cząsteczek ekstrahentów o różnej zdolności ekstrakcyjnej w stosunku do wybranych jonów metali. Faktem jest, iż wytypowanie ekstrahenta charakteryzującego się dobrą selektywnością ekstrakcji danego metalu lub grupy me-

tali znacząco obniża całkowite koszty procesu hydrometalurgicznego. Do tej pory nie udało się jednak zsyntetyzować ekstrahenta idealnego, spełniającego wszystkie wymienione powyżej wymagania. Możliwe jest jednak dobranie takich warunków ekstrakcji (pH, stężenie ekstrahenta, obecność modyfikatora), które pozwalają wyeksponować zalety ekstrahenta oraz zminimalizować jego wady, a tym samym uczynić proces ekstrakcyjny wysoce wydajnym.

Literatura

- Bogacki, M.B., Procesy ekstrakcyjne w hydrometalurgii, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2012.
- Cierpiszewski, R., Badania efektywności procesu ekstrakcji miedzi, Wyd. Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 2003.
- Szymanowski, J., Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy, CRC Press, Boca Raton, 1993.
- du Preez R., Kotze, M., Nel, G., Donegan, S., Masiwa, H., Solvent extraction test work to evaluate a Versatic 10/NICKSYN™ synergistic system for nickel-calcium separation, *The Fourth Southern African Conference on Base Metals*, 2007, pp. 193–210.
- Małjković D., Lenhard Z., Balen M., Extraction of Co(II) and Ni(II) with Cyanex 272, *EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy – Present and Future*, 1991, pp. 175–181.
- Sole, K.C., Hiskey, J.B., Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, 1995, 37, 2, pp.129–147.
- Rickleton, W.A., Boyle, R.J., The selective recovery of zinc with new thiophosphinic acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1990, 8, 6, pp.783–797.

8. El - Hefny, N.E., Daoud, J.A., Extraction of copper(II) by CYANEX 302 in kerosene from different aqueous media, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007, 25, 6, pp. 831–843.
9. Sainz-Diaz, C.I., Klocker, H., Marr, R., Bart, H.-J., New approach equilibrium in the modelling of the extraction of zinc with bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Hydrometallurgy*, 1996, 42, 1, pp. 1–11.
10. Ghebghoub, F., Barkat, D., The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, *Journal of Coordination Chemistry*, 2009, 62, 9, pp. 1449–1456.
11. Kumbasar, R.A., Extraction of cadmium from solutions containing various heavy metal ions by Amberlite LA-2, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16, pp. 207–213.
12. Gutierrez, B., Pazos, C., Coca, J., Solvent extraction equilibrium of gallium from hydrochloric acid solutions by Amberlite LA-2, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1994, 61, 3, pp. 241–245.
13. Ramadevi, G., Sreenivas, T., Navale, A.S., Padmanabhan, N.P.H., Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with Alamine 336 reagent, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 294, 1, pp. 13–18.
14. Kumar, J.R., Kim, J.-S., Lee, J.-Y., Yoon, H.-S., Solvent extraction of uranium(VI) and separation of vanadium(V) from sulfate solutions using Alamine 336, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, 285, 2, pp. 301–308.
15. Sayar, N.A., Filiz, M., Sayar, A.A., Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336, *Hydrometallurgy*, 2009, 96, 1–2, pp. 148–153.
16. McDonald, C.W., Butt, N., Solvent extraction studies of zinc with Alamine 336 in aqueous chloride and bromide media, *Separation Science and Technology*, 1978, 13, 1, pp. 39–46.
17. Wassink, B., Dreisinger, D., Howard, J., Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, *Hydrometallurgy*, 2000, 57, 3, pp. 235–252.
18. Wionczyk, B., Apostoluk, W., Equilibria of extraction of chromium(III) from alkaline solutions with trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336), *Hydrometallurgy*, 2005, 78, 1–2, pp. 116–128.
19. Juang, R.-S., Kao, H.-C., Wu, W.-H., Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models, *Journal of Membrane Science*, 2004, 228, 2, pp. 169–177.
20. Pazos, C., Diaz, R. M., Coca, J., Extraction of copper from dilute solutions by LIX 64N, Effect of dekalin and tetralin as diluents on the equilibrium and rate of mass transfer, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1986, 36, 2, pp. 79–87.
21. Gutierrez, B., Pazos, C., Coca, J., Rate of copper extraction with LIX 64N using a laminar liquid jet, *Chemical Engineering Communications*, 1990, 93, 1, pp. 237–244.
22. Pazos, C., Curieses, J.P.S., Coca J., Solvent extraction equilibrium of nickel from ammoniacal solutions by LIX 64N, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1991, 9, 4, pp. 569–591.
23. Ismael, M.R.C., Gameiro, M.L.F., Carvalho, J.M.R., Extraction equilibrium of copper from ammoniacal media with LIX 54, *Separation Science and Technology*, 2004, 39, 16, pp. 3859–3877.
24. Alguacil, F.J., Alonso, M., Recovery of copper from ammoniacal/ammonium sulfate medium by LIX 54, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, 74, 12, pp. 1171–1175.
25. Jakubiak, A., Szymanowski, J., Ekstrakcja cynku(II) z roztworów chlorkowych ekstrahentem KELEX 100, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 1998, 32, pp. 255–264.
26. Kyuchoukov, G., Kounev, R., Copper transfer from hydrochloric acid into sulphuric acid solution by means of Kelex 100®, *Hydrometallurgy*, 1994, 35, 3, pp. 321–342.
27. Kyuchoukov, G., Zhivkova, S. Options for the separation of copper(II) and zinc(II) from chloride solutions by KELEX 100®, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2000, 18, 2, pp. 293–305.
28. Bogacki, M.B., Zhivkova, S., Kyuchoukov, G., Szymanowski, J., Modeling of copper(II) and zinc(II) extraction from chloride media with KELEX 100, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39, 3, pp. 740–745.
29. Fedorov, Yu.S., Zilberman, B.Ya., Kulikov, S.M., Blazheva, I.V., Mishin, E.N., Wallwork, A.L., Denniss, I.S., May, I., Hill, N.J., Uranium(VI) extraction by TBP in the presence of HDBP, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1999, 17, 2, pp. 243–257.
30. Daoud, J.A., Abdel Rahman, N., Aly, H.F., Kinetic studies on the extraction of U(IV) by TBP in kerosene from nitrate medium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 221, 1–2, pp. 41–44.
31. Dhami, P.S., Jagasia, P., Panja, S., Achuthan, P.V., Tripathi, S.C., Munshi, S.K., Dey, P.K., Studies on the development of a flow-sheet for AHWR spent fuel reprocessing using TBP, *Separation Science and Technology*, 2010, 45, 8, pp. 1147–1157.
32. Bouvier, C., Cote, G., Sobczyńska, A., Bogacki, M.B., Szymanowski, J., Interfacial behavior of ACORGA CLX-50 and surface kinetics of copper extraction, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 228, 1–2, pp. 63–69.
33. Cote, G., Jakubiak, A., Bauer, D., Szymanowski, J., Mokili, B., Poitrenaud, C., Modeling of extraction equilibrium for copper(II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant water

activity and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in the aqueous solution, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1994, 12, pp. 99–120.

34. Dalton, R.F., Burgess, A., Quan, P.M., ACORGA ZNX 50 – a new selective reagent for the solvent extraction of zinc from chloride leach solutions, *Hydrometallurgy*, 1992, 30, 1–3, pp. 385–400.

35. Cote, G. Jakubiak, A., Modelling of extraction equilibrium for zinc(II) extraction by a bibenzimidazole type reagent (ACORGA ZNX 50) from chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 1996, 43, 1–3, pp. 277–286.

36. Dziwiński, E., Szymanowski, J., Wrzesień, E., Composition of ACORGA ZNX 50, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2000, 18, 5, pp. 895–906.

Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej 03/32/DSMK/0619 oraz 03/32/DSPB/0600.