

ALEKSANDRA BOROWIAK-RESTERNA*, ANETA WALCZAK*,
JAN SZYMANOWSKI*

EKSTRAKCJA MIEDZI(II) Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH MIESZANINĄ N,N,N',N'-TETRAHEKSYLOPIRYDINO-3,5- DIKARBOKSYAMIDU I OKSYMU 2-HYDROKSY-5-t- OKTYLOBENZOFENONU

Wykazano użyteczność równowagowej mieszaniny N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych. Przy stężeniu jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M dominującym kompleksem jest solwat CuCl_2S_2 . Przemysławiając fazę organiczną wodą uzyskuje się odmycie jonów chlorkowych i przeniesienie miedzi z solwatu w chelat CuL_2 . Równocześnie następuje niepożądane odmycie 4,5 - 16% miedzi(II), które rośnie ze wzrostem udziału solwatu.

Słowa kluczowe-ekstrakcja miedzi(II), roztwory chlorkowe, mieszane ekstrahenty

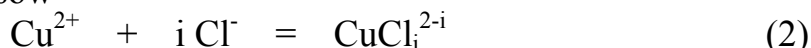
WPROWADZENIE

Hydroksyoksymy HL stosowane są od trzydziestu lat do selektywnego wydzielania jonów miedzi z kwaśnych roztworów siarczanowych (SZYMANOWSKI 1990, 1993). W wyniku kompleksowania powstaje chelat CuL_2 rozpuszczalny w fazie węglowodorowej, a do fazy wodnej przechodzą protony.



W efekcie następuje zakwaszenie fazy wodnej. Z jednej strony umożliwia to odwrócenie procesu i zreekstrahowanie miedzi z fazy organicznej poprzez działanie kwasem siarkowym o stężeniu około 170 g/dm^3 . Z drugiej strony ogranicza ekstrakcję wyłącznie do roztworów rozcieńczonych, zawierających $3 - 7 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$.

Ługowanie koncentratów siarczkowych rud miedzi realizowane za pomocą chlorku żelaza(III) prowadzi do uzyskania roztworów zawierających kilkadziesiąt $\text{g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ oraz 4 - 6 M Cl^- . Jony miedzi występują więc głównie w formie chlorokompleksów

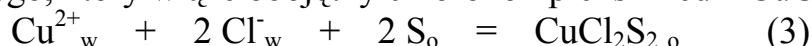


co stanowi drugi czynnik nie sprzyjający ekstrakcji hydroksyoksymami.

Firma ZENECA opracowała ekstrahent solwatujący ACORGA CLX 50 do ekstrakcji miedzi z takich roztworów chlorkowych (DALTON i in. 1983) oraz zaproponowała proces CUPREX (DALTON i in. 1988). Substancję czynną w

* Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

ekstrahencie ACORGA CLX 50 stanowi ester diizodecyłowy kwasu pirydyno-3,5-dikarboksylowego, który wiąże obojętny chlorokompleks miedzi CuCl_2 .



Reekstrakcja zachodzi łatwo pod wpływem wody.

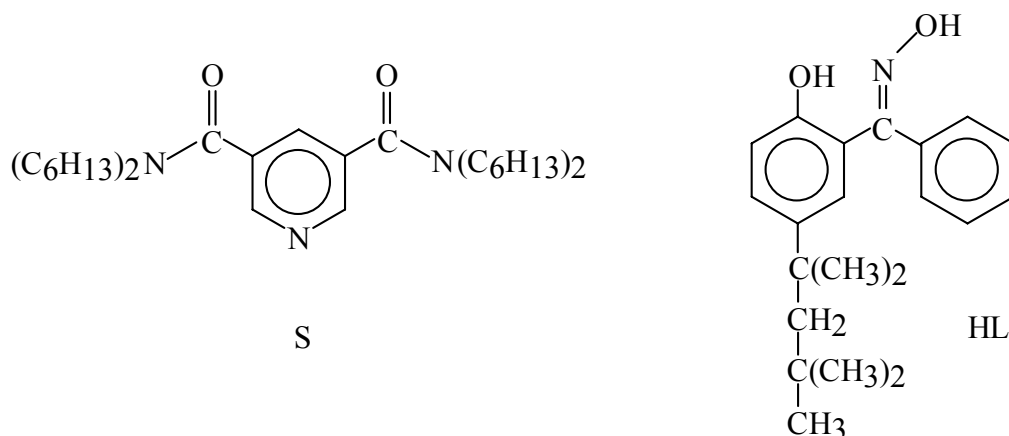
W wyniku procesu ekstrakcji i reekstrakcji uzyskuje się oczyszczony i zateżony roztwór chlorkowy. Elektroliza takich roztworów prowadzi do wydzielenia miedzi w formie granulek, co zdaniem większości badaczy eliminuje praktyczną użyteczność takiego procesu.

Alternatywnym procesem może być ekstrakcja miedzi z roztworów chlorkowych mieszaniną ekstrahentów: zasadowego (np. trioktyloaminy) i chelatującego (np. hydroksyoksymu) (KYUCHOUKOV i in. 1991, 1993) względnie dwufunkcyjnym ekstrahentem zasadowo-chelatującym (np. pochodną 8-hydroksychinoliny) (KYUCHOUKOV i in. 1994, 1997), co umożliwia nie tylko wydzielenie i zateżenie jonów miedzi, lecz również przeprowadzenie jej z roztworu chlorkowego do siarczanowego. Ekstrakcja nie jest jednak selektywna w stosunku do jonów Fe(III), które łatwiej tworzą chlorokompleks od jonów Cu(II) i są efektywnie ekstrahowane ekstrahentami zasadowymi.

Celem pracy było zbadanie możliwości ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych równomolową mieszaniną N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) oraz przeniesienia miedzi w fazie organicznej z solwatu CuCl_2S_2 w chelat CuL_2 , który w kolejnym etapie reekstrakcji można rozłożyć w tradycyjny sposób działając kwasem siarkowym. Oba powyższe ekstrahenty wykazują selektywność ekstrakcji miedzi(II) w obecności nadmiarowych ilości jonów żelaza.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Jako ekstrahenty stosowano modelowe indywidualne substancje:



Syntezę N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) przeprowadzono w procesie dwuetapowym:

- 1) synteza dichlorku kwasu pirydino-3,5-dikarboksylowego z kwasu pirydino-3,5-dikarboksylowego i chlorku tionylu w obecności pirydyny,
- 2) reakcja acylowania diheksyloaminy surowym chlorkiem kwasowym w obecności pirydyny.

Warunki reakcji były analogiczne jak w syntezie N,N-diheksylopirydino-3-karboksyamidu (BOROWIAK-RESTERNA 1994).

Syntezę oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) przeprowadzono metodą opisaną przez OLSZANOWSKIEGO i in. 1996.

Jako rozpuszczalnik do ekstrakcji stosowano toluen. Fazę wodną stanowiły roztwory o zmieniającym się stężeniu jonów chlorkowych (od 0,1 do 6 M), o stałej aktywności wody ($a_w = 0,617$ lub $0,835$) i stałym stężeniu rozpuszczonych substancji ($\sigma = 12,0$ lub $8,0$ M). Stałą aktywność wody uzyskiwano poprzez rozpuszczenie odpowiednich ilości LiCl, NaCl, LiNO₃, NaNO₃ i Mg(NO₃)₂ przedstawionych w poprzedniej pracy (COTE i in. 1994).

Ekstrakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przy stosunku faz równym 1. Stężenie ekstrahenta w toluenie wynosiło 0,1 lub 0,2 M, a stężenie miedzi w fazie wodnej 10^{-2} M.

Do rozłożenia kompleksu CuCl₂S₂, odmycia jonów chlorkowych i przeprowadzenia miedzi(II) w chelat CuL₂ stosowano wodę redetylowaną przy stosunku faz 1 : 1.

Zawartość miedzi w fazie wodnej oznaczano na drodze miareczkowania za pomocą wersenianu sodu (EDTA) lub spektrofotometrycznie stosując dietyloditiokarbaminian sodu. Zawartość chlorków w fazie wodnej oznaczono metodą Mohra stosując do miareczkowania 0,1 N AgNO₃.

WYNIKI I DYSKUSJA

Tabela 1 ilustruje wpływ stężenia jonów chlorkowych na ekstrakcję miedzi z roztworów o aktywności wody $a_w = 0,835$ ($\sigma = 8,0$ M). Uzyskano typową oczekiwaną zależność. Przy niskim stężeniu jonów chlorkowych faza wodna zawiera znaczne ilości kationów miedzi(II), które są efektywnie ekstrahowane hydroksyoksymem. Wzrostowi stężenia jonów chlorkowych towarzyszy powstawanie większych ilości chlorokompleksów miedzi, a tym samym obniżenie efektywności ekstrakcji hydroksyoksymem. Rośnie natomiast efektywność ekstrakcji odczynnikami solwatującym. Przy ekstrakcji hydroksyoksymem HL występuje istotne zakwaszenie fazy wodnej. Zjawisko to nie występuje przy ekstrakcji amidem S.

Uzyskane wyniki wykazują, że przy stosowaniu mieszaniny HL i S należy się spodziewać tworzenia zarówno chelatu CuL₂ jak i solwatu CuCl₂S₂, przy czym ich proporcja uzależniona jest od stężenia jonów chlorkowych.

Tabela 1. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych indywidualnymi ekstrahentami wyrażona procentem ekstrakcji ($c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2}$ M, pH = 3,1, $a_w = 0,835$, $\sigma = 8,0$ M)
 Extraction of copper(II) from chloride solutions with individual extractants expressed by percent of copper extracted ($c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2}$ M, pH = 3.1, $a_w = 0.835$, $\sigma = 8.0$ M)

[Cl ⁻]	S		HL	
M	0,1 M	0,2 M	0,1 M	0,2 M
0,1	7,3	29,7	79,9	91,0
1	33,7	66,7	73,4	87,8
2	42,5	78,8	67,4	83,8
3	42,9	81,4	61,4	78,3
4	43,7	83,7	55,0	71,5

Odmienna sytuacja wystąpiła w przypadku ekstrakcji miedzi z roztworów o niższej aktywności wody ($a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M), tzn. zawierających wyższe stężenia elektrolitów (Tabela 2). Charakter zmian efektywności ekstrakcji spowodowany wzrostem stężenia jonów chlorkowych jest analogiczny do omówionego poprzednio. W tym jednak przypadku już przy niskim stężeniu jonów chlorkowych (nieco poniżej 0,1 M) uwidacznia się przewaga odczynnika solwatującego. Pozwala on na nieomal ilościowe wyekstrahowanie miedzi przy stężeniu jonów chlorkowych nie niższym niż 1 M.

Tabela 2. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych indywidualnymi ekstrahentami wyrażona procentem ekstrakcji ($c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{ekstr} = 0,2$ M, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M)
 Extraction of copper(II) from chloride solutions with individual extractants expressed by percent of copper extracted ($c^{\circ}_{Cu} = 10^{-2}$ M, $c^{\circ}_{ekstr} = 0,2$ M, $a_w = 0,617$, $\sigma = 12$ M)

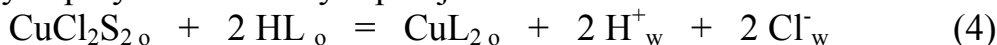
[Cl ⁻]	S	HL
M	%	%
0,1	92,2	94,9
1	97,9	87,2
2	98,7	78,7
3	98,7	74,5
4	98,7	64,9
5	99,0	53,2
6	99,4	48,2

Przy zastosowaniu mieszaniny ekstrahentów do ekstrakcji miedzi z typowych roztworów o stężeniu jonów chlorkowych w granicach 4-6 M należy spodziewać się dominacji solwatu w fazie organicznej, co znajduje potwierdzenie w wynikach przedstawionych w tabeli 3.

Procent ekstrakcji miedzi E nieznacznie rośnie od 62,1 do 66,9 % przy wzroście stężenia jonów chlorkowych od 0,1 do 6 M. Udział kompleksu $CuCl_2S_2$ w fazie organicznej wyznaczony z ilości jonów chlorkowych odmytych wodą i zdefiniowany zależnością $[CuCl_2S_2]/([CuCl_2S_2] + [CuL_2])$ (kolumna trzecia w tabeli

3) rośnie od około 16 % przy stężeniu jonów chlorkowych 0,1 M do 60 - 62 % przy stężeniach jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M.

Przemycie wodą fazy organicznej prowadzi do ilościowego odmycia jonów chlorkowych przy równoczesnym przejściu miedzi z solwatu w chelat.



Odmyciu ulegają również pewne ilości miedzi, co obniża zawartość miedzi w fazie organicznej. Końcowy procent wyekstrahowania miedzi E_k zmienia się w granicach 58 - 51 %. Ilość odmytej miedzi zależy od stężenia solwatu w fazie organicznej i rośnie od 4,5 do 16 %, gdy udział CuCl_2S_2 rośnie od 16,3 do 61,7 %.

Tabela 3. Ekstrakcja miedzi(II) z roztworów chlorkowych równomolową mieszaniną N,N,N',N'-tetraheksylo-pirydino-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) ($c^{\circ}_{\text{S}} = c^{\circ}_{\text{HL}} = 0,1 \text{ M}$, $c^{\circ}_{\text{Cu}} = 10^{-2} \text{ M}$, $a_{\text{w}} = 0,617$, $\sigma = 12 \text{ M}$)

Extraction of copper(II) from chloride solutions with an equimolar mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide (S) and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime ($c^{\circ}_{\text{S}} = c^{\circ}_{\text{HL}} = 0,1 \text{ M}$, $c^{\circ}_{\text{Cu}} = 10^{-2} \text{ M}$, $a_{\text{w}} = 0,617$, $\sigma = 12 \text{ M}$)

[Cl ⁻]	E	Udział solwatu	Reekstrakcja Cu(II)	E_k
M	%	%	%	%
0,1	62,1	16,3	4,5	58,1
1	65,3	31,2	5,6	59,8
3	69,5	59,2	9,0	64,1
4	68,8	60,6	12,9	62,0
5	66,5	61,0	14,1	59,5
6	66,9	61,7	16,0	50,9

Efekt ten można zapewne tłumaczyć względami kinetycznymi. Rozłożenie solwatu wymaga obecności cząsteczek wody, a więc zachodzi zapewne na granicy faz lub w jej pobliżu. Przy nadmiarze hydroksyoksymu następuje szybkie skompleksowanie miedzi, lecz jej część przedostaje się do fazy wodnej.

Zarówno ekstrakcji, jak i przemycaniu fazy organicznej wodą, towarzyszy zakwaszenie fazy wodnej (Tabela 4). Na etapie ekstrakcji wynika to z tworzenia pewnej ilości chelatu i wydzielania jonów wodorowych zgodnie z reakcją 1. Jony wodorowe wydzielają się również przy przejściu miedzi z solwatu w chelat (reakcja 4). W efekcie pH po ekstrakcji i przemyciu fazy organicznej wodą wynosi odpowiednio 0,7 - 1 i 2 - 2,2.

Tabela 4. pH fazy wodnej po ekstrakcji i przemyciu wodą (wyjściowe pH surówki 3,1 - 3,2)
pH of the aqueous phase after extraction and scrubbing with water (initial pH of feed 3.1 - 3.2)

[Cl ⁻]	Po ekstrakcji	Po przemyciu
1,0	0,7	2,2
5,0	0,9	2,0
6,0	1,0	2,0

Badany układ wykazuje przewagę nad systemem zawierającym dwufunkcyjną pochodną 8-hydroksychinoliny (KYUCHOUKOV i in. 1994, 1997). Odmycie jonów chlorkowych i przejście jonu metalu(II) z pary jonowej w chelat uzyskiwano bowiem stosując do przemycia roztwór amoniakalny, co prowadziło do gromadzenia się chlorku amonu w układzie. To negatywne zjawisko nie występuje w układzie zawierającym N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamid i oksym 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu, gdyż odmycie jonów chlorkowych zachodzi już pod wpływem wody, a hydroksyoksym jest dostatecznie silnym ekstrahentem, aby skompleksować miedź przy pH 2.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazują użyteczność równomolowej mieszaniny N,N,N',N'-tetraheksylopirydyno-3,5-dikarboksyamidu (S) i oksymu 2-hydroksy-5-t-oktylobenzofenonu (HL) do ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych. Przy stężeniu jonów chlorkowych rzędu 4 - 6 M dominującym kompleksem jest solwat CuCl_2S_2 . Przemycając fazę organiczną wodą uzyskuje się odmycie jonów chlorkowych i przeniesienie miedzi z solwatu w chelat CuL_2 . Równocześnie jednak, zapewne ze względów kinetycznych, następuje odmycie pewnej ilości jonów miedzi (4,5 - 16 %), która rośnie ze wzrostem udziału solwatu, tzn. wzrostem stężenia jonów chlorkowych w wyjściowej surówce.

PODZIĘKOWANIE

Badania były finansowane w ramach grantu KBN nr 3 TO9 B 051 14.

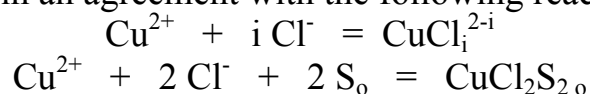
LITERATURA

- BOROWIAK-RESTERNA A., 1994, *Extraction of copper from acid chloride solutions by N-alkyl- and N,N'dialkyl-3-pyridinecarboxamides*, Solvent Extr. Ion Exch., 12, 557-569.
- COTE G., JAKUBIAK A., BAUER D., SZYMANOWSKI J., MOKILI B., POITRENAUD C., 1994, *Modelling 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 Extr. Ion Exch., 12, 99-120.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., STEWARD D., 1983, *Process for the extraction of metal values and novel metal extractants*. Eur. Patent No. 57 797.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1988, *Cuprex - new chloride - based hydrometallurgical process for copper recovery from sulphide ores*. Min. Eng., 40, 24-28.

- KYUCHOUKOV G., MIHALOV L., 1991, *A novel method for recovery of copper from hydrochloric acid solutions*. Hydrometallurgy, 27, 361-369.
- KYUCHOUKOV G., MISHONOV I., 1993, *A new extractant mixture for recovery of copper from hydrochloric etching solution*. Solvent Extr. Ion Exch., 11, 555-567.
- KYUCHOUKOV G., KOUNEV R., 1994, *Copper transfer from hydrochloric acid into sulphuric acid solution by means of Kelex 100*. Hydrometallurgy, 35, 321-342.
- KYUCHOUKOV G., JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1997, *Zinc(II) extraction from chloride solutions by KELEX 100*. Solvent Extr. Res, Rev., Japan, 4, 1-11
- OLSZANOWSKI A., BŁASZCZAK J., SZYMANOWSKI J., 1996, *Alkaline condensation of benzotrichlorine with 4-alkylphenols as the synthesis method of copper extractants*. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 422-429.
- SZYMANOWSKI J., 1990, *Copper Extraction with Hydroxyoximes*, PWN, Warszawa.
- SZYMANOWSKI J., 1993, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, USA.

A. Borowiak-Resterna, A. Walczak, J. Szymanowski, Extraction of copper(II) from chloride solution with mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime.

The usefulness of equimolar mixture of N,N,N',N'-tetrahexylpyridine-3,5-dicarboxamide (S) and 2-hydroxy-5-t-octylbenzophenone oxime (HL) for copper(II) extraction from chloride solutions is demonstrated. Extraction was carried out at constant water activity ($a_w = 0.617$ or 0.835) and constant total concentration of ions and molecules dissolved in aqueous solution ($\sigma = 12.0$ or 8.0 M, respectively). Solvate CuCl_2S_2 is the dominant complex at chloride concentration in the aqueous phase equal to 4 - 6 M in an agreement with the following reactions:



with $i = 1 - 4$.

Chloride ions are recovered from the organic phase and copper(II) is transferred from the solvate into the chelate CuL_2 by scrubbing with water according to the following equation:



Undesired stripping of copper(II) (4.5 - 16 %), however, occurs which increases with an increase of the content of solvate in the organic phase.