

Artur JAKUBIAK*, Jan SZYMANOWSKI*

EKSTRAKCJA CYNKU (II) Z ROZTWORÓW CHLORKOWYCH EKSTRAHENTEM KELEX 100

Omówiono odzysk cynku (II) z roztworów chlorkowych protonowaną formą ekstrahenta Kelex 100 $[H_2L][Cl]^-$. W warunkach badanego procesu metal jest ekstrahowany według mechanizmu wymiany jonowej, a następnie przenoszony do układu siarczanowego. Proces składa się z następujących czterech etapów: ekstrakcja cynku (II) z roztworu chlorkowego w postaci pary jonowej $ZnCl_4(H_2L)_2$, odmywanie fazy organicznej wodnym roztworem amoniaku przy pH równowagowym pomiędzy 6,5 a 8 połączone z całkowitą reekstrakcją jonów chlorkowych i równoczesnym przeniesieniem metalu do chelatu ZnL_2 , reekstrakcja cynku (II) 0,5 N roztworem kwasu siarkowego oraz kondycjonowanie mieszaniny wodorosiarczanu i siarczanu ekstrahenta 5 M roztworem chlorku sodu.

WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat pojawiło się wiele prac mających na celu opracowanie i rozwój procesów ekstrakcji miedzi i cynku z roztworów chlorkowych (Szymanowski 1990, 1993, Jakubiak 1994, 1996). Firma ZENECA opracowała nowy ekstrahent solwujący ACORGA CLX 50 stosowany do ekstrakcji miedzi (Dalton i in., 1982, 1983, 1984), w którym substancją czynną jest najprawdopodobniej ester diizodecyłowy kwasu 3,5-karboksypirydyniowego, oraz zaproponowała proces CUPREX do odzysku miedzi z koncentratów siarczkowych (Dalton i in., 1987, 1988, 1991). Również w naszym zespole podjęto badania nad syntezą i charakterystyką ekstrakcyjną modelowych ekstrahentów tego typu (Borowiak-Resterna i in., 1993; Szymanowski i in., 1993; Cote i in., 1994; Borowiak-Resterna, 1994, 1996; Jakubiak i in., 1996; Bogacki i in., 1997). W dalszym toku prac w zakresie hydrometalurgii chlorkowej ZENECA zaproponowała zastosowanie ekstrahenta ACORGA ZNX 50 opartego na bibenzimidazolach do odzysku cynku (Dalton i in., 1992; Dalton, 1993; Cote, 1996). We wspomnianych procesach metale są reekstrahowane z fazy organicznej wodą, a następnie wydzielane z otrzymanego w ten sposób roztworu

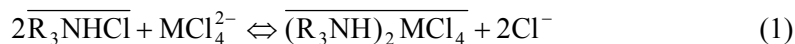
*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań.

chlorkowego na drodze elektrolizy. Finalny etap całego procesu wymaga więc zastosowania nowej techniki elektrolizy z roztworów chlorkowych oraz dalszego przerobu metalu wydzielanego w formie granul.

W celu przewyciężenia wszystkich problemów i trudności wciąż jeszcze związanych z tymi technikami zaproponowano alternatywną metodę przeniesienia wyekstrahowanego metalu do roztworu siarczanowego, z którego elektroliza jest procesem doskonale opianowanym w praktyce przemysłowej (Jensen, 1981; Kyuchoukov i in., 1987).

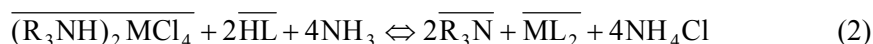
OPIS PROCESU

Jeśli do ekstrakcji miedzi i/lub cynku użyje się mieszaniny ekstrahenta solwatującego (zasadowego) z ekstrahentem chelatującym np. Alamine 336 i LIX 54 (Kyuchoukov, 1991, 1993) to proces można opisać za pomocą mechanizmu wymiany jonowej:

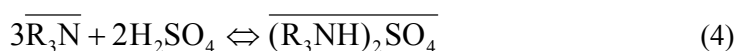
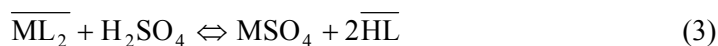


gdzie M = Zn lub Cu, a poziomą kreską oznaczono związki znajdujące się w fazie organicznej.

W drugim etapie naładowana faza organiczna przemywana jest roztworem amoniaku, co powoduje przejście metalu z kompleksu z ekstrahentem zasadowym do chelatu oraz reekstrakcję wszystkich jonów chlorkowych do fazy wodnej:



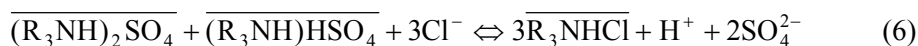
Reekstrakcję metalu prowadzi się następnie roztworem kwasu siarkowego, który ponadto częściowo protonuje zasadowy atom azotu w ekstrahencie aminowym:



Jeśli mamy do czynienia z nadmiarem kwasu siarkowego w układzie powstaje również wodorosiarczan

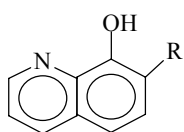


W ostatnim etapie trzeba więc przekształcić siarczan i/lub wodorosiarczan aminy w jej chlorowoderek przemywając fazę organiczną roztworem chlorku amonu lub sodu:



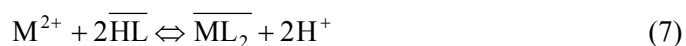
Pomysł ten został później rozwinięty przez firmę Henkel w formie procesu technologicznego (Fletcher i in., 1991). W proponowanym procesie odzysku metali z hydrometalurgicznych roztworów ługujących aminę zastąpiono reagentem selektywnym, a mianowicie estrem diizidecylowym kwasu 3,5-dikarboksypirydyniowego (substancja czynna w ekstrakcji ACORGA CLX 50), gdyż amina ekstrahuje również żelazo i inne zanieczyszczenia. Metal jest przenoszony z układu chlorkowego do siarczanowego, a elektrolizę prowadzić można w typowym elektrolizerze.

Stosując jeden ekstrahent – Kelex 100 zamiast mieszaniny dwóch umożliwia uproszczenie tego procesu (Kyuchoukov, 1994). Zawiera on jako główny składnik 7-(4-etylo-1-metyloctylo)-8-hydroksychinolinę oraz niewielkie ilości inertnych furochinolin: 3-etylofuro[2,3-4]chinolinę oraz 2-(2-etyloheksylo)-3-metylofuro[2,3-4]chino-

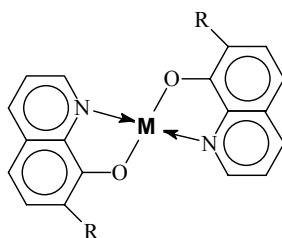


R = 7-(4-ethyl-1-methyl)octyl

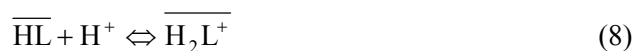
Posiadając w swej strukturze zasadowy atom azotu oraz ruchliwy wodór grupy hydroksylowej, Kelex 100 jest zdolny do tworzenia kompleksów chelatowych z różnymi metalami włączając w to miedź i cynk:



gdzie HL = Kelex 100 a strukturę powstającego kompleksu można przedstawić następująco:



Zasadowy atom azotu może ulegać protonowaniu i w tej formie ekstrahent jest zdolny do ekstrakcji chlorokompleksów metali według mechanizmu wymiany jonowej:



W zależności więc od warunków Kelex 100 może działać jako ekstrahent zasadowy bądź też chelatujący.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Warstwa organiczna zawierająca 20% obj. Kelex 100 i 15% obj. dekanolu w nafcie była przed ekstrakcją przemywana kolejno kilka razy kolejno 3 M roztworem kwasu solnego i wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń. Do sporządzania wodnych roztworów surówek używano chlorku cynku (II), chlorku litu oraz kwasu solnego.

Ekstrahent używano w formie protonowanej jako chlorowodurek. Równe objętości faz wodnej i organicznej wytrząsano w temperaturze pokojowej w przeciągu 5 minut, co według wstępnych eksperymentów wystarczało do osiągnięcia stanu równowagi. Po rozdzieleniu się faz wykonywano oznaczenia zawartości cynku (II), jonów chlorkowych oraz kwasowości w rafinacie. Zawartość poszczególnych składników w fazie organicznej obliczono z różnicy stężeń początkowych i stężeń w rafinacie.

Stężenie cynku (II) oznaczano poprzez miareczkowanie roztworem EDTA wobec PAN jako wskaźnika. Stężenie jonów chlorkowych oznaczano metodą miareczkowanie potencjometrycznego roztworem azotanu srebra przy użyciu titratora automatycznego (Radelkis), a stężenie jonów wodorowych przez potencjometryczne miareczkowanie roztworem wodorotlenku sodu przy pomocy pHmetru OR 264/1 wyposażonego w elektrodę szklaną typu OR 0808P.

Do odmywania naładowanej fazy organicznej używano wodnych roztworów amoniaku o różnych stężeniach natomiast reekstrakcję prowadzono przy użyciu roztworów kwasu siarkowego. Aby przeprowadzić ekstrahent z tworzącego się podczas reekstrakcji wodorosiarcznu na powrót w formę chlorowodoru faza organiczną kondycjonowano roztworem chlorku sodu (około 5 M).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Ekstrakcja cynku (II) reagentem Kelex 100 może przebiegać według dwu różnych mechanizmów (reakcje 7 i 9). Ponadto protonowanie ekstrahenta (reakcja 8) może konkurować z reakcją 7 i utrudniać tworzenie się chelatu.

W interpretacji wyników eksperymentalnych trzeba wziąć pod uwagę co najmniej trzy wymienione wyżej reakcje (7-9), a co za tym idzie należy uwzględnić następujące stałe równowagi:

$$K_{\text{ex}}^{\text{chel}} = \frac{[\overline{\text{ZnL}_2}][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}][\overline{\text{HL}}]^2} \quad (10)$$

$$K_{\text{ex}}^{\text{ion}} = \frac{[(\text{H}_2\text{L})_2 \text{ZnCl}_4]}{[\text{ZnCl}_4^{2-}][\text{H}_2\text{L}^+]^2} \quad (11)$$

$$K_{\text{prot}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^+]}{[\text{H}^+][\text{HL}]} \quad (12)$$

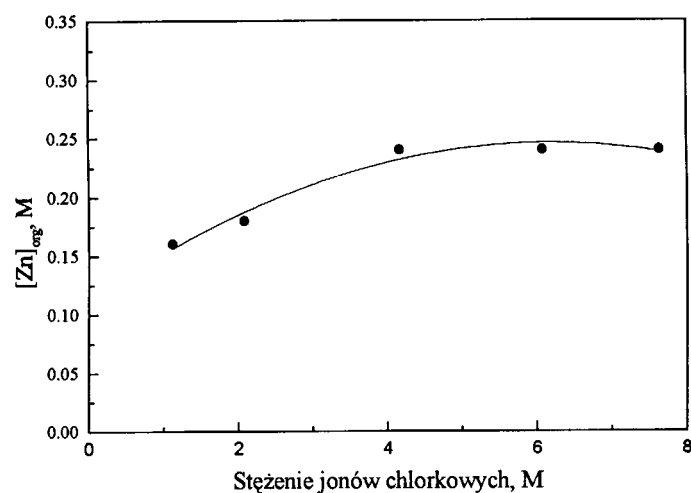
Podstawiając $[\text{H}_2\text{L}^+]$ z równania (12) do równania (11) otrzymuje się następującą zależność:

$$K_{\text{ex}}^{\text{ion}} = \frac{[(\text{H}_2\text{L})_2 \text{ZnCl}_4]}{K_{\text{prot}}[\text{ZnCl}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{HL}]} \quad (13)$$

W rzeczywistości, sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana ponieważ należy uwzględnić tworzenie się kompleksów chlorkowych cynku:

$$[\text{ZnCl}_4^{2-}] = \frac{\beta_4 [\text{Zn}_{\text{tot}}][\text{Cl}^-]^4}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i} \quad (14)$$

gdzie β_i jest stałą trwałości i -tego kompleksu.



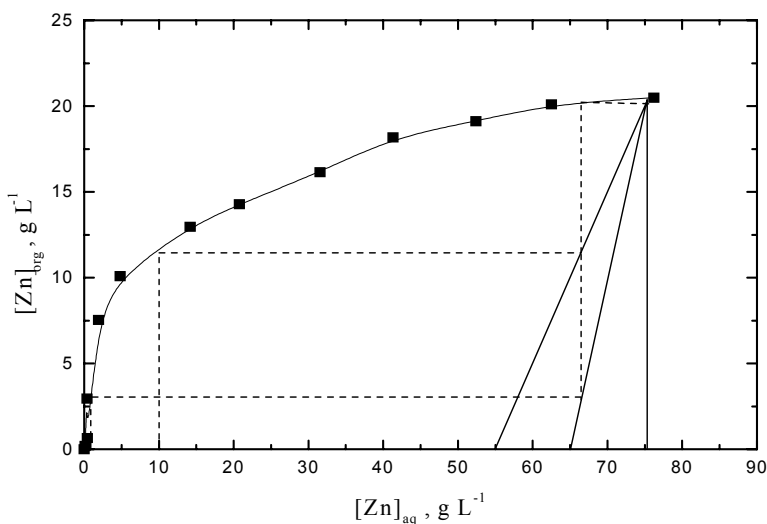
Rys. 1. Zależność ekstrakcji cynku (II) protonowanym ekstrahentem Kelex 100 od początkowego stężenia jonów chlorkowych w surówce (pH fazy wodnej 0,82)

Z powyższych równań wynika, że tworzeniu się chelatu sprzyjają wysokie stężenia cynku (II) oraz ekstrahenta, natomiast wzrost stężenia jonów wodorowych wpływa negatywnie na ten proces. Reakcja ta nie zależy od stężenia jonów chlorkowych. Na tworzenie się pary jonowej (równanie (13)) pozytywnie wpływa wzrost stężenia cynku (II) oraz ekstrahenta. Ponadto dają się zauważyć jeszcze dwa korzystne dla tej reakcji wpływy, a mianowicie wzrost stężenia jonów wodorowych oraz jonów chlorkowych, przy czym ten ostatni jest szczególnie silny.

Interpretacja wyników eksperymentalnych jest znacznie prostsza jeśli użyje się ekstrahenta sprotonowanego. W takim przypadku eliminuje się reakcję chelatowania i reakcja tworzenia się par jonowych zależy jedynie od stężeń cynku (II), sprotonowanego ekstrahenta oraz od stężenia jonów chlorkowych.

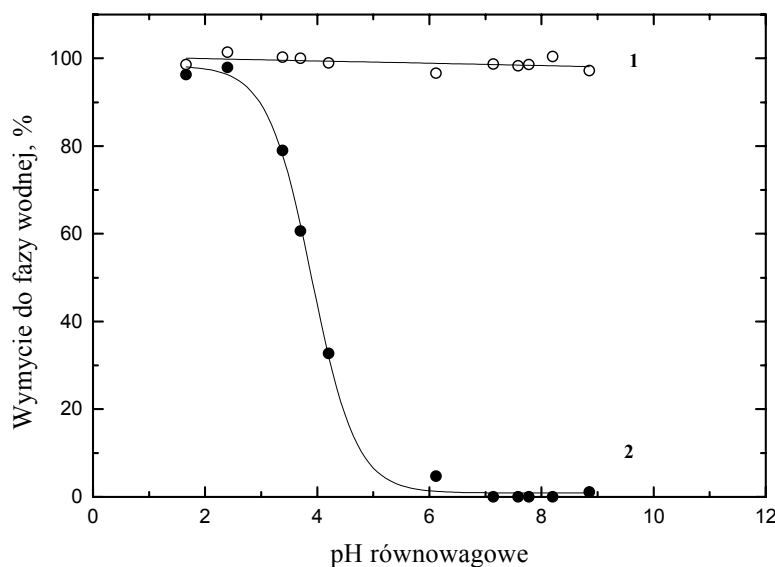
Na rysunku 1 przedstawiono ekstrakcję cynku (II) z roztworu wodnego o pH 0,82 protonowanym ekstrahentem Kelex 100. Ekstrakcja rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych osiągając $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn (II) w ekstrakcie, co spowodowane jest wzrostem stężenia anionowych chlorokompleksów cynku w fazie wodnej. Stosunek jonów chlorkowych do metalu w fazie organicznej wynosi 3,9 - 4,5. Równocześnie obserwuje się stosunkowo niewielki wzrost przechodzenia do fazy organicznej jonów wodorowych, co można przypisać wzrostowi aktywności tych jonów w bardziej stężonych roztworach.

Izotermę ekstrakcji cynku (II) z kwaśnych roztworów chlorkowych protonowanym ekstrahentem Kelex 100 przedstawiono na rys. 2. Izoterma ta jest bardzo stroma w zakresie niskich stężeń cynku w fazie wodnej. Fazę organiczną można „naładować” do około $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn (II), co pozwala na niemal całkowity odzysk tego metalu w dwu przeciwprądowych stopniach ekstrakcji. Wpływ stosunku faz o/w jest stosunkowo niewielki i dla jego wartości 1 oraz 2 uzyskać można odpowiednio 87% i 99% odzysku cynku, co daje stężenia tego metalu w rafinacie odpowiednio 10 i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



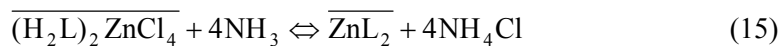
Rys. 2. Izoterma ekstrakcji cynku (II) protonowanym ekstrahentem Kelex 100

Rysunek 3 pokazuje zależność przechodzenia cynku (II) oraz jonów chlorkowych do fazy wodnej od pH równowagowego podczas procesu przemycania fazy organicznej roztworami amoniaku o różnych stężeniach. Cynk ulega łatwo reekstrakcji wodą destylowaną oraz roztworami amoniaku o niskim stężeniu dającymi pH równowagowe poniżej 3. Także jony chlorkowe są w tych warunkach całkowicie usuwane z fazy



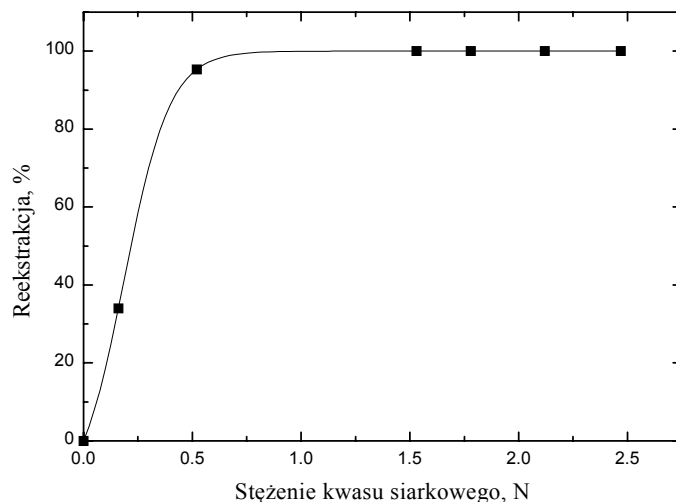
Rys. 3. Stopień wymycia jonów chlorkowych (1) oraz cynku (II) (2) z naładowanej fazy organicznej wodnymi roztworami amoniaku w funkcji pH równowagowego fazy wodnej

organicznej. Jeżeli używa się roztworów amoniaku o stężeniach pozwalających osiągać wartości pH równowagowego powyżej 3, to reekstrakcja cynku spada, natomiast jony chlorkowe nadal reekstrahują się całkowicie. Oznacza to, że następuje częściowo przejście cynku z $(\overline{H_2L})_2\overline{ZnCl_4}$ do $\overline{ZnL_2}$. Reekstrakcja cynku zostaje zahamowana przy pH równowagowym równym 6, lecz powyżej pH 9 rozpoczyna się ponownie na skutek tworzenia się amonowych kompleksów tego metalu. Zakres pH równowagowego pomiędzy 6 i 9 jest więc odpowiedni dla procesu wymywania z fazy organicznej jonów chlorkowych z równoczesnym transferem cynku z pary jonowej do chelatu zgodnie z reakcją:



95% cynku może być następnie zreekstrahowane z fazy organicznej 0,5 N kwasem siarkowym (rys. 4), a niemal całkowita reekstrakcja zachodzi przy użyciu 0,8 N H_2SO_4 .

Protonowany Kelex 100 może być łatwo przekształcony z siarczanu lub wodorosiarczanu do chlorku przez przemycie roztworem chlorku sodu o stężeniu powyżej 5 M zgodnie z reakcją 6 (Kyuchoukov, 1994).



Rys. 4. Zależność reekstrakcji cynku (II) od początkowego stężenia kwasu siarkowego

WNIOSKI

Uzyskane wyniki wskazują na użyteczność protonowanej formy ekstrahenta Kelex 100 $[H_2L]^+[Cl^-]$ do odzysku cynku (II) z kwaśnych roztworów chlorkowych. W warunkach badanego procesu metal jest ekstrahowany według mechanizmu wymiany jonowej, a następnie przenoszony do układu siarczanowego. Proces składa się z następujących czterech etapów: ekstrakcja cynku (II) z roztworu chlorkowego w postaci pary jonowej $ZnCl_4(H_2L)_2$, odmywanie fazy organicznej wodnym roztworem amoniaku przy pH równowagowym pomiędzy 6,5 a 8 połączone z całkowitą reekstrakcją jonów chlorkowych i równoczesnym przeniesieniem metalu do chelatu ZnL_2 , reekstrakcja cynku (II) 0,5 N roztworem kwasu siarkowego oraz kondycjonowanie mieszniny wodorosiarczanu i siarczanu ekstrahenta 5 M roztworem chlorku sodu.

Badania były finansowane w ramach grantu KBN nr 3T09B 051 14.

LITERATURA

- BOGACKI M.B., JAKUBIAK A., COTE G., SZYMANOWSKI J., 1997, *Dialkyl Pyridinedicarboxylates Extraction Ability towards Copper (II) from Chloride Solutions and its Modification with Alcohols*; Ind. Eng. Chem. Res., 36, 838–845.
- BOROWIAK-RESTERNA A., SZYMANOWSKI J., CIERPISZEWSKI R., PROCHASKA K., BAŃCZYK I., 1993, *Synthesis and Extraction Properties of N-Alkyl- and N,N-Dialkyl-3-pyridinecarboxamides*; Solvent Extraction in the Process Industries., Proc. of ISEC'93, D.H.Logsdail & M.J.Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 578–584.
- 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.
- BOROWIAK-RESTERNA A., SZYMANOWSKI J., 1996, *Copper (II) Extraction from Chloride Solutions with Model Hydrophobic Pyridinecarboxamides*; Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. ISEC'96, D.C. Shallcross, R. Paimin & L.M. Prvcic, Eds., The University of Melbourne, 569–574.
- COTE G., JAKUBIAK A., BAUER D., SZYMANOWSKI J., MOKILI B., POITRENAUD C., 1994, *Modeling of extraction equilibrium for copper (II) extraction by pyridinecarboxylic acid esters from concentrated chloride solutions at constant activity of water and constant total concentration of ionic or molecular species dissolved in aqueous solution*; Solvent Extr. Ion Exch, 12, 99–120.
- COTE G., JAKUBIAK A., 1996, *Modelling of extraction equilibrium for zinc (II) extraction by a bibenzimidazole type reagent (ACORGA ZNX-50) from chloride solutions*, Hydrometallurgy, 43, 265–276.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., STEWARD D., 1983, *Extraction of metal values.*; Eur. Pat. 57797.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., 1983, *Novel Solvent Extractants for Chloride Leach Systems*; Proc. ISEC'83, American Inst. Chem. Eng., New York, 189–193.
- DALTON R.F., PRICE R., QUAN P.M., TOWNSON B., 1984, *Novel Solvent Extractants for Recovery of Copper from Chloride Leach Solutions Derived from Sulphide Ores*; in Reagents Miner. Ind., Pap., Eds. Jones, M.J.; Oblatt, R. IMM, London, 181–188.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1987, *The CUPREX process – a new chloride-based hydrometallurgical process for the recovery of copper from sulphidic ores*; in: Separation process in hydrometallurgy; ed. Davies, G.A., SCI/Ellis Horwood, Chichester, 466–76.
- DALTON R.F., PRICE R., HERMANA E., HOFFMANN B., 1988, *Cuprex – New Chloride-Based Hydrometallurgy to Recover Copper from Sulphide Ores*; Min. Eng, 40, 24–28.
- DALTON R.F., DIAZ G., HERMANA E., PRICE R., ZUNKEL A.D., 1991, *The Cuprex Metal Extraction Process Pilot Plant Experience and Economics of a Chloride Based Process for the Recovery of Copper from Sulphide Ores*; Copper '91 – Cobre '91, 61–69.
- DALTON R.F., BURGESS A., QUAN P.M., 1992, *ACORGA ZNX50 – a new selective reagent for the solvent extraction of zinc from chloride leach solutions*, Hydrometallurgy, 30, 385–400.
- DALTON R.F., BURGESS A., 1993, *ACORGA ZNX50 – A novel reagent for the selective extraction of zinc from aqueous chloride solutions*, Solvent Extraction in the Process Industries., Proc. of ISEC'93, D.H.Logsdail & M.J.Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 1279–1286.
- DZIWIŃSKI E., COTE G., BAUER D., SZYMANOWSKI J., 1995, *Composition of Kelex 100, Kelex 100S and Kelex 108: a discussion on the role of impurities*; Hydrometallurgy, 37, 243–250.
- FLETCHER A.W., SUDDERTH R.B., OLAFSON S.M., 1991, *Combining Sulfate Electrowinning with Chloride Leaching*; JOM, August, 57.
- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1994, *Rozwój metod ekstrakcji miedzi z roztworów chlorkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 28, 113–123.
- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., 1996, *Ekstrakcja cynku z roztworów chlorkowych*; Rudy Metale, 41, 131–133.

- JAKUBIAK A., SZYMANOWSKI J., COTE G., 1996, *Extraction of copper (II) from chloride solutions by pyridinedicarboxylates*; Value Adding Through Solvent Extraction, Proc. of ISEC'96, Eds. D.C. Shallcross, R. Paimin and L.M. Prvcic, The University of Melbourne, vol. 1, 517–522.
- JENSEN W.H., 1981, *Selective extraction and recovery of copper*, US Pat. 4, 272, 492.
- KYUCHOUKOV G., FLETCHER A.W., MIHALOV I., ELENKOV D., BOGADZHIEV L., 1987, *Method for the recovery of metals from chloride solutions*, Bulg. Pat. 80754.
- KYUCHOUKOV G., MIHALOV I., 1991, *A Novel Method for Recovery of Copper from Hydrochloric Acid Solutions*; Hydrometallurgy, 27, 361.
- KYUCHOUKOV G., MISHONOV I., 1993, *A New Extractant Mixture for Recovery of Copper from Hydroxchloric 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.
- SATO T., OISHI H., OTSUKA R., 1987, *Nature of copper (II) complex extracted from hydrochloric acid solutions by alkylated hydroxyquinoline (Kelex 100)*; Hydrometallurgy, 18, 277–286.
- SZYMANOWSKI J., 1990, *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, PWN, Poznań, stron 304.
- SZYMANOWSKI J., 1993, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, stron 430.
- SZYMANOWSKI J., JAKUBIAK A., COTE G., BAUER D., BEGER J., 1993, *Synthesis and extraction properties of pyridinecarboxylic acid esters*; Solvent Extraction in the Process Industries. Proc. of ISEC'93, D. H. Logsdail & M. J. Slater, Eds., SCI/Elsevier, London, 1311–1318.

Jakubiak A., Szymanowski J., Zinc (II) extraction from chloride solutions by Kelex 100, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 32 (255–264), (in Polish)

Pre-protonated Kelex 100 $[H_2L][Cl]^-$ can be used to extract zinc (II) from chloride solutions according to the ion exchange mechanism with subsequent zinc transfer to the sulphate media. The process consists of the following four stages: the extraction of zinc (II) from chloride solutions as a ion pair $ZnCl_4(H_2L)_2$, scrubbing with aqueous ammonia solutions at equilibrium pH after washing between 6.5 and 8 with total stripping of chloride ions and simultaneous transfer of metal to the chelate ZnL_2 , and eventually stripping of zinc (II) with at least 0.5 N sulphuric acid followed by conditioning of Kelex 100 hydrosulphate and sulphate mixture with a sodium chloride solution of above 5 M.