



تأثیر یون پرمنگنات (MnO_4^-) بر فرآیند استخراج با حلال مس

اسماعیل عین علیان علی آبادی^{۱*}، سکینه قاسمی^۲، منوچهر اولیازاده^۳

۱- فوق لیسانس مهندسی شیمی، امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشم

۲- فوق لیسانس شیمی معدنی، آزمایشگاه مرکزی مجتمع مس سرچشم

۳- دانشیار بخش مهندسی معدن، دانشگاه تهران

E-mail: alian@nicico.com

چکیده

در فرآیند استخراج مس به روش HL/SX/EW، ناخالصیهای یونی مثل یونهای آهن و منگنز از طریق فاز آلی بصورت فیزیکی و شیمیابی از PbS به الکتروولیت منتقل می‌شوند. یون منگنز منتقل شده به الکتروولیت در فرآیند الکترووینینگ در سطح آند به سطوح بالاتر اکسید شده و یکی از محصولات مهم آن یون MnO_4^- می‌باشد. چنانچه این یون با الکتروولیت به واحد عربان سازی وارد شود، ترکیب آلی را هیدرولیز کرده، راندمان استخراج را کاهش داده و نیز زمان جدایش فازی را افزایش می‌دهد. با پژوهش حاضر مشخص گردید یون پرمنگنات تمام ترکیبات آلی مورد استفاده در فرآیند استخراج با حلال مجتمع مس سرچشم یعنی نفت سفید، رسوسول ۸۴۱۱، رسوسول ۸۴۰۱، رسوسول ۹۸۴N استخراج کننده $\text{Acorga M}5640$ و LIX 984N $\text{Acorga M}5640$ را اکسید می‌نماید. تاثیر منفی یون پرمنگنات بر راندمان استخراج LIX 984N در حدود چهار برابر $\text{Acorga M}5640$ بوده و غلظت ۵ ppm یون پرمنگنات بر پایه منگنز در الکتروولیت فرآیند مجتمع مس سرچشم در هر شبانه روز، ۸۹۶ لیتر استخراج کننده LIX 984N را تحریب کرده و زمان جدایش فازی را نزدیک به دو برابر می‌نماید. بدین منظور برای حذف اثر این یون بر ترکیب آلی، یا باید از ورود یون Mn^{3+} به الکتروولیت ممانعت شود و راه بهتر، غلظت کافی یون Fe^{3+} در الکتروولیت، باعث احیا یون پرمنگنات می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: پرمنگنات، استخراج با حلال، مس، راندمان استخراج، زمان جدایش



مقدمه

در حال حاضر مهمترین استخراج کنندهای مس بر پایه فرمول ۲-هیدروکسی بنزوفنن اکسیم می باشد (کتوکسیمهای، مثل Fe^{2+}N LIX) . اگر چه این استخراج کنندها، استخراج کنندهای نسبتاً ضعیفی برای مس می باشند، اما خصوصیات عربان سازی (stripping) خیلی خوبی داشته و بطور گسترده ای در استخراج مس بصورت عملیات چند مرحله ای استفاده میگردد. همچنین گزارش شده است [۱] که این استخراج کننده ها دارای جدایش فازی خیلی خوبی بوده و تلفات ماندگی فازی آلی در آبی کمی دارند. یکی از معایب استخراج کنندهای کتوکسیم قدرت متوسط استخراج مس و سینتیک آهسته آن در دماهای پایین می باشد.

پس از این، استخراج کنندهای بر پایه ۲-هیدروکسی ۵-نونیل سالیسیل آلدوکسایم (آلدوکسایم ها، مثل سریهای N LIX ۸۶۰ و P ACORGA ۵۰) تولید و بطور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفتند. گزارش شده است که آلدوکسایمها از سینتیک انتقال مس خوبی برخوردار بوده و دارای قدرت استخراج خوبی میباشند [۱].

اطلاعات خوبی از اثرات منگنز به عنوان یک اکسید کننده در سیستم SX/EW گزارش شده است [۳,۲]. یون Mn^{3+} با واسطه محلول آلی از PLS^۱ بصورت ماندگی فازی (Entrainment) و واکنش شیمیایی به الکتروولیت منتقل می شود [۴]. یون Mn^{3+} پایدارترین گونه منگنز در محلول اسیدی میباشد، اما میتواند در محیط اکسید کننده قوی سلول الکترووینینگ به حالتی بالاتر مثل Mn^{4+} یا Mn^{7+} اکسید شود. تحت چنین شرایطی یون Mn^{3+} نیز میتواند تشکیل شود. این یون در محلولهای خنثی نسبت به هیدرولیز ناپایدار میباشد، هر چند غلظت آن در غلظتهای بالای اسیدی مثل الکتروولیت ناچیز می باشد [۱].

معمولًا گونه Mn^{4+} به صورت MnO_4^- در سلول الکترووینینگ رسوب میکند. یون پرمنگنات با یون Mn^{3+} نیز طبق واکنش زیر $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+}$ تولید مینماید [۱].



اگر غلظت یون Fe^{3+} در محلول الکتروولیت کافی باشد یونهای Mn^{3+} و Mn^{7+} احیا میشوند، مثل واکنش زیر [۳]:

$$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 5\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

در خلال فرآیند SX/EW حالات با درجه اکسیداسیون بالای منگنز که سلول EW را ترک میکنند به واحد عربان سازی وارد شده و در آنجا پس از تماس با ترکیب آلی هیدروکسی اکسیم احیا میشوند و این نشان از اکسید شدن گونه های آلی میباشد. ترکیبات آلی اکسید شده با تشکیل امولسیونهای پایدار در مراحل استخراج و عربان سازی مربوط می باشد. در کارهای آزمایشگاهی انجام شده توسط آقای چنگ

^۱- Solvent Extraction/ Electrowining

^۲ - Pregnant Leach Solution



(Cheng) و همکارانش، وجود تعدادی از محصولات تخریبی استخراج کننده‌های هیدروکسی اکسیم با ترکیبی از تکنیکهای پیش تغليظ سازی ، GC و HPLC آشکار شده اند. با این روشها تعدادی از ترکیبات تخریب شده و محصولات آنها مشخص گردیدند. در آزمایشهایی که الکتروولیت حاوی یون پرمگناٹ بوده است، محصولات تخریبی آلدئید و کتون خیلی بیشتر از آزمایشهایی بود که الکتروولیت عاری از یون پرمگناٹ بود. بدین ترتیب تاثیر یون پرمگناٹ بر ترکیب آلی مشخص گردید. همچنین اثر پرمگناٹ بر استخراج کننده مس (ACORGA M۵۶۴، LIX ۹۸۴N) را مشخص کرده و با استفاده از آنالیزهای GC و HPLS نشان دادند که استخراج کنندها پس از اکسید شدن به ایزومرهای ۵-نونیل سالسیل آلدئید و ۲-هیدروکسی ۵-نونیل فنل ئیدرولیز میشوند و محصولات ئیدرولیز باعث افزایش زمان جداش و ماندگی فازی میگردد [۵]. نظریه آنکه در این کار میزان اثر پرمگناٹ بر جداش فازی و قدرت استخراج و عریان سازی استخراج کنندها مشخص نشده است و مقایسه‌ای بین دو استخراج کننده انجام نشد، پژوهش حاضر انجام گردید.

روشها و مواد

الف - مواد

در فرایند استخراج با حلال مجتمع مس سرچشمۀ از سه نوع رقیق کننده رسیول ۸۴۰۱، رسیول ۸۴۱۱ و نفت سفید استفاده می‌شود که به ترتیب با نسبت حجمی٪/۴۰،٪/۲۰ و٪/۴۰ با هم مخلوط شده و رقیق کننده مورد استفاده را تامین میکنند. مواد تهیه شده برای انجام آزمایشهای مورد نظر به شرح زیر می‌باشد:

(M-۱)- رقیق کننده با اختلاط سه ترکیب (۴۰٪ رسیول، ۴۰٪ نفت سفید و ۲۰٪ رسیول ۸۴۱۱)

(M-۲)- استخراج کننده LIX ۹۸۴N

(M-۳)- استخراج کننده Acorga M۵۶۴۰

(M-۴)- الکتروولیت بدون منگنز ($[H_2SO_4 = ۱۸۰\ gpl, [Cu] = ۳۲\ gpl]$)

(M-۵)- الکتروولیت حاوی پرمگناٹ ($H_2SO_4 = ۱۸۰\ gpl, [Cu] = ۳۲\ gpl, [Mn] = ۵, ۱۰\ ppm$) منگنز در این محلول بصورت پرمگناٹ می باشد.

(M-۶)- $([Cu] = ۱۰\ gpl, pH=۲)$ PLS

(M-۷)- ترکیب آلی با ۱۰٪ استخراج کننده ACORGA M۵۶۴۰ و ۹۰٪ رقیق کننده

(M-۸)- ترکیب آلی با ۱۰٪ استخراج کننده LIX ۹۸۴N و ۹۰٪ رقیق کننده

(M-۹)- محلول اسید سولفوریک ($H_2SO_4 = ۱۸۰\ gpl$)



ب- روش کار

برای اینکه مشخص گردد پر منگنات بر کدام یک از رقیق کننده ها یا استخراج کننده ها میتواند موثر باشد آزمایش زیر انجام گردید:

۱۵۰ میلی لیتر محلول آلی (در شش آزمایش از مواد ۱ الی M-۳ استفاده شد) را در قیف دکاتور ریخته و ۱۵۰ میلی لیتر محلول الکترولیت M۵ به آن اضافه گردید. پس از ۱۵ ثانیه اختلاط غلظت پر منگنات در محلول الکترولیت اندازه گیری شد که نتایج در جدول شماره ۱ آورده شده است (غلظت یون پرمنگنات توسط دستگاه UV مدل SE550 Perkin Elmer آندازه گیری شده است).

پس از آنکه مشخص شد یون پر منگنات در تماس با تمام ترکیبات آلی مورد استفاده احیا میگردد (تمام ترکیبات مورد استفاده را اکسید میکند) آزمایش زیر برای میزان تاثیر یون پر منگنات بر استخراج کننده LIX ۹۸۴N و Acorga M۵۶۴ انجام گردید.

۴۵۰۰ میلی لیتر محلول الکترولیت (M۵) با ۱۰۰ میلی لیتر ترکیب آلی Acorga M۵۶۴ (M۷) به مدت پنج دقیقه اختلاط گردید. پس از پایان اختلاط رنگ بنشش الکترولیت از بین رفت و با آمالیز مشخص شد غلظت یون پرمنگنات صفر شده و تمام منگنز به یون Mn^{+4} تبدیل شد. به منظور تاثیر یون پر منگنات بر ترکیب آلی فوق، مراحل زیر انجام شد.

(الف) ۱۰۰ میلی لیتر از ترکیب آلی حاصل را با ۱۵۰ میلی لیتر محلول اسید سولفوریک مرک (M۹) سه بار و هر بار به مدت ۵ دقیقه اختلاط کرده و سپس زمان جدایش فارها اندازه گیری شد. در این حالت ترکیب آلی کاملاً استریپ می گردد.

(ب) ۸۰ میلی لیتر از آلی استریپ شده را با ۶۰ میلی لیتر محلول PLS (M۶) به مدت ۱۵ دقیقه اختلاط کرده و سپس زمان جدایش فازها اندازه گیری شد. در این حالت قدرت استخراج مس توسط استخراج کننده بdst آمد.

آزمایش فوق با الکترولیتی که عاری از یون پر منگنات (M۴) بوده است نیز انجام گردید. تا میزان اثر یون پرمنگنات قابل مقایسه باشد. به منظور مقایسه اثر پر منگنات بر LIX ۹۸۴N و Acorga M۵۶۴ (M۹) تمام مراحل فوق یکبار هم برای LIX ۹۸۴N انجام شد. نتایج آزمایشات حاصل در جداول شماره ۲ و ۳ (زمان جدایش فازها) و نیز جدول شماره ۴ (قدرت استخراج مس توسط استخراج کننده) آمده است.

نتایج و بحث

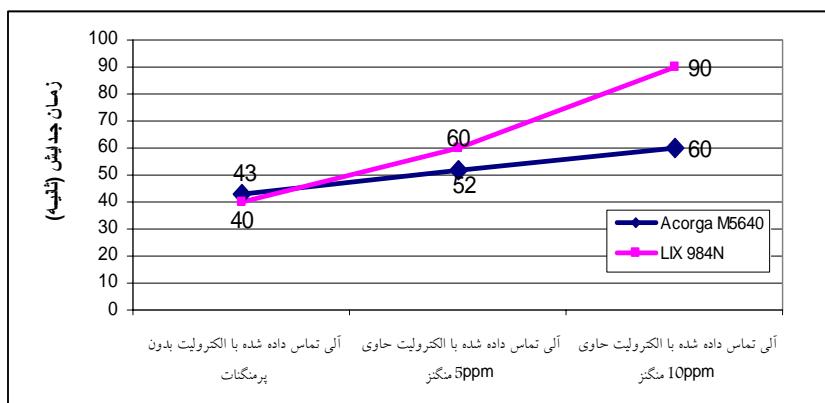
در آزمایشهای سری اول تاثیر کیفی یون پرمنگنات موجود در الکترولیت بر هر یک از ترکیبات آلی انجام شد. و نتایج حاصل در جدول شماره ۱ آمده است.



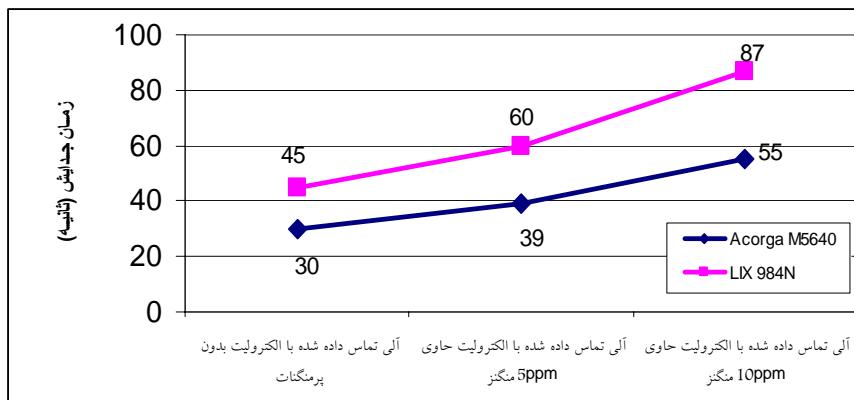
جدول شماره ۱- اثر یون پرمنگنات بر محلولهای آلی

| ترکیب | میزان جذب | غلظت یون پرمنگنات (ppm) |
|--|-----------|-------------------------|
| محلول الکترولیت قبل از تماس با محلول آلی | ۷۵ | ۱۲ |
| محلول الکترولیت پس از تماس با نفت سفید | . | . |
| محلول الکترولیت پس از تماس با رسول ۸۴۱۱ | . | . |
| محلول الکترولیت پس از تماس با رسول ۸۴۰۱ | . | . |
| محلول الکترولیت پس از تماس با محلول Acorga M۵۶۴۰ | . | . |
| محلول الکترولیت پس از تماس با محلول LIX ۹۸۴N | . | . |

داده های جدول شماره ۱ نشان می دهند که تمام ترکیبات آلی توسط یون پرمنگنات اکسید می شوند. در آزمایشهای انجام شده همه همچو این ۱۲ میزان جذب رنگ الکترولیت را تغییر می دادند، در حالیکه در هنگام افروختن الکترولیت به محلول LIX ۹۸۴N بالافاصله رنگ الکترولیت تغییر کرد. و این نشان از سینتیک سریع اکسید شدن LIX ۹۸۴N می باشد. آزمایش زمان جدایش فازها در قیف دکانتور ^{۲۵۰} °C انجام شد. نتایج حاصل در جداول شماره ۲ و ۳ آمده است.



نمودار شماره ۱: تاثیر پرمنگنات بر زمان جدایش محلول آلی با الکترولیت



نمودار شماره ۲ : اثر پرمنگنات بر زمان جدایش محلول آلی با رافینینت

از نمودارهای شماره ۱ و ۲ مشخص میگردد که پرمنگنات بر زمان جدایش فاز محلولها تاثیر منفی به سزاوی می گذارد. و نیز مشخص می گردد که استخراج کننده LIX ۹۸۴N خیلی بیشتر از Acorga M۵۶۴۰ تاثیر پذیر می باشد.

جدول شماره ۲ : اثر پرمنگنات بر قدرت استخراج استخراج کننده

| استخراج کننده | Acorga M۵۶۴۰ | | LIX ۹۸۴N | |
|---|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | میزان استخراج مس (gr/lit) | درصد تخریب استخراج کننده | میزان استخراج مس (gr/lit) | درصد تخریب استخراج کننده |
| آلی تماس داده شده با الکتروولیت بدون پرمنگنات | ۵/۲۹ | --- | ۵/۳۵ | --- |
| آلی تحت تماس با الکتروولیت حاوی ۵ ppm پرمنگنات بصورت پرمنگنات | ۵/۲۵ | ۰/۸ | ۵/۲۰ | ۲/۸ |
| آلی تحت تماس با الکتروولیت حاوی ۱۰ ppm منگنز بصورت پرمنگنات | ۵/۲۰ | ۱/۷ | ۵/۰۳ | ۵/۹ |



برای محاسبه درصد تخریب استخراج کننده، از میزان کاهش قدرت مس گیری آن استفاده شد. برای مثال، درصد تخریب Acorga M۵۶۴۰ تحت تماس با الکتروولیت حاوی ۵ ppm منگنز بصورت زیر محاسبه گردید:

$$\frac{(5.29 - 5.25)}{5.29} \times 100 = 0.8$$

از جدول شماره ۲ پیداست که Acorga M۵۶۴۰ خیلی بیشتر از LIX ۹۸۴N تخریب میگردد (تقریباً ۴ برابر Acorga M۵۶۴۰) لذا باید از تشکیل ترکیب یون پر منگنات در واحد الکترووینیتیک جلوگیری شود، و یا در صورت تشکیل بلا فاصله در همان واحد احیا شود. بدین منظور یا باید از ورود یون Mn^{3+} از PLS به الکتروولیت جلوگیری شود که در صورت بالا بودن غلظت یون Mn^{3+} در PLS کار بسیار مشکلی میباشد، و راه حل بهتر آن است که به اندازه کافی یون Fe^{3+} در الکتروولیت وجود داشته باشد تا بلا فاصله پس از تشکیل یون پر منگنات، طبق واکنش زیر یون Fe^{3+} اکسید و یون MnO_4^- احیا گردد (واکنش زیر بسیار سریع میباشد).



چنانچه غلظت یون پرمنگنات بر پایه منگنر در الکتروولیت ورودی به واحد عریان سازی مجتمع مس سرجشمه ۵ ppm باشد با استفاده از داده های جدول فوق می توان میزان تخریب حلال آلی LIX ۹۸۴N را محاسبه کرد.

نظر به آنکه دبی الکتروولیت در این واحد در حدود ۴۰۰ مترمکعب بر ساعت، دبی محلول آلی ۶۰۰ مترمکعب بر ساعت، حجم محلول آلی در کل سیستم ۸۰۰ متر مکعب و غلظت استخراج کننده LIX ۹۸۴N در محلول آلی ۱۰٪ میباشد میزان تخریب LIX ۹۸۴N بصورت زیر محاسبه می گردد:

مطابق آزمایش انجام شده چون نسبت حجمی آلی به الکتروولیت ۱:۴۵ می باشد، پس میزان تخریب LIX ۹۸۴N در ۴۵ سیکل معادل ۲/۸٪ می باشد. تعداد سیکل ترکیب آلی در این مجتمع در هر شبانه روز برابر است با:

$$سیکل = ۱۸ = (۸۰۰ / ۶۰۰)$$

لذا میزان تخریب حلال آلی در این مجتمع برابر می شود با:

$$\frac{18}{45} \times \frac{2.8}{100} \times 800 \times \frac{10}{100} = 0.896 m^3$$

۸۹۶ لیتر تخریب حلال آلی در این واحد بسیار زیاد می باشد.



نتیجه گیری

۱- یون پر منگنات در تماس با هر یک از ترکیبات آلی نفت سفید، ریسول ۸۴۱۱، ریسول ۹۸۴N و Acorga M۵۶۴۰ احیا شده و ترکیب آلی را اکسید (هیدرولیز) میکند. و از بین ترکیبات آلی فوق LIX ۹۸۴N با پر منگنات سینتیک واکنشی سریعتری دارد.

۲- وقتی پر منگنات ترکیب آلی را اکسید می کند ترکیباتی حاصل می شوند که زمان جدایش را افزایش می دهند و از دو استخراج کننده LIX ۹۸۴N و Acorga M۵۶۴۰، LIX ۹۸۴N بیشتر از Acorga M۵۶۴۰ تاثیر پذیر بوده و زمان جدایش آن به شدت افزایش می یابد.

۳- وقتی یون پر منگنات حلal آلی را تخریب میکند میزان استخراج مس را کاهش میدهد میزان کاهش استخراج LIX ۹۸۴N تقریباً چهار برابر Acorga M۵۶۴۰ می باشد. به عبارتی میزان تخریب LIX ۹۸۴N تقریباً چهار برابر Acorga M۵۶۴۰ میباشد. چنانچه غلظت یون پرمنگنات بر پایه منگنز ورودی به واحد عریان سازی مجتمع مس سرچشمme ۵ppm باشد، میزان تخریب حلal LIX ۹۸۴N در شبانه روز ۸۹۶ لیتر خواهد بود. به منظور جلوگیری از چنین مسئله ای باید از ورود یون پرمنگنات به واحد عریان سازی جلوگیری شود. بدین منظور یا باید از ورود یون Mn^{+2} به الکتروولیت ممانعت شود (درصورتی که غلظت یون Mn^{+2} در pls زیاد باشد کار بسیار مشکل و بر هزینه ای می باشد) و یا غلظت یون Fe^{+2} بقدرتی باشد که بلافضله پس از تشکیل یون پرمنگنات توسط یون Fe^{+2} احیا شود.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از تمامی همکاران محترم در امور لیچینگ و امور تحقیق و توسعه مجتمع مس سرچشمme بویژه آقایان مهندس حمید حاج محمدی و سید علی سید باقری که در این پژوهش مرا یاری نمودند سپاسگزاری می گردد.

مراجع

1. Dudley K.A.,(۲۰۰۰), "Impurity transfer in copper solvent extraction plants- Undrstanding and managing the problem", ALTA۲...
2. Barnard H.C., Cheng C.Y., Larcombe K.,(۲۰۰۰), " The role of contaminants in phase separation during copper solvent extraction", ALTA۲...
3. Miller G.,(۱۹۹۵), " The problem of manganese and it's effects on copper solvent extraction- electrowining", Copper۹۵-Cobre۹۵ , Vol.۳.

(۴) عین علیان، اسماعیل، حاج محمدی، حمید(۱۳۸۳)، انتقال ناخالصی های یونی در فرآیند استخراج با حلal مس، اولین کنفرانس فرآوری مواد معدنی، تهران، دانشگاه آزاد اسلامی ایران



۵. Cheng C.Y., Hughes C.A., Barnard K.R., Larcombe K., (۲۰۰۰), "Manganese in copper solvent extraction and electrowining", *Hydrometallurgy*, 58, ۲۰۰۰.