

VLADIMIR B. CVETKOVSKI<sup>1</sup>  
VESNA T. CONIĆ<sup>1</sup>  
MILOVAN V. VUKOVIĆ<sup>2</sup>  
GORAN P. STOJANOVSKI<sup>3</sup>  
MILENA V. CVETKOVSKA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju,  
Bor

<sup>2</sup>Univerzitet u Beogradu, Tehnički  
fakultet, Bor

<sup>3</sup>RBB, Bor

<sup>4</sup>Hemijski fakultet, Univerzitet u  
Beogradu

STRUČNI RAD

UDK 669.33:622.5:66.061.3:544.642

DOI: 10.2298/HEMIND0904309C

## KONSTRUKCIJA IZOTERMI U SOLVENTNOJ EKSTRAKCIJI BAKRA\*

*U radu je prikazana konstrukcija izotermi u solventnoj ekstrakciji bakra kako bi na osnovu njih odredili tehnološke kriterijume odnosno opcije procesiranja lužnih rastvora (jamskih voda) postupkom solventne ekstrakcije i elektrolizom. Istraživanja su pokazala da se pomoću 9 vol% LIX 984N reagenta u kerozinu (organskom rastvaraču), može ekstrahovati preko 90% bakra iz jamskih voda (sastava 2,5 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>, 3 g/dm<sup>3</sup> Fe<sup>2+</sup>, pH 1,8) i ostvari selektivnost 95% Cu/Fe. Analizom dobijenih ravnotežnih izotermi utvrđeno je da se ekstrakcija bakra postiže u dva stepena ekstrakcije i u jednom stepenu reekstrakcije. U ovom procesu u mikser setleru za ekstrakciju ostvaruje se iskorišćenje na bakru od 95% i 98% u mikser setleru za reekstrakciju. Na ovaj način moguća je proizvodnja bakra iz procesnog elektrolita sastava 51 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> i 160 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i odbakreni elektrolit sastava 30 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> i 190 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Hidrometalurška proizvodnja bakra, gledano u svetskim razmerama, stremlje sve više ka primeni izdvajanja bakra postupkom solventne ekstrakcije i elektrolize kao savremenijoj i ekološki opravdanijoj tehnologiji, koja je u najvećoj meri usmerena na usavršavanju ekstragenasa, modifikatora i uređaja u cilju povećanja kinetike procesa i iskorišćenja metala. Posledica toga je mogućnost proizvodnje bakra iz sve siromašnijih rastvora uz sve niže troškove proizvodnje.

Svrha konstruisanja izotermi je dvojaka. Prvi cilj je da se odrede opcije procesiranja bakronosne vode i drugi da se uspostave kriterijumi za projektovanje postrojenja za izdvajanje bakra solventnom ekstrakcijom iz vodene faze u organsku i reekstrakcijom iz organske faze u elektrolit [1].

Da bi se metali preveli iz vodene u organsku fazu mora da postoji međusobna hemijska interakcija. Komponenta koja je sastavni deo organske faze i koja hemijski reaguje sa metalom naziva se «ekstraktant» ili uopšteno «reagent» [2].

Istraživanja su pokazala da je LIX 984N smeša reagenta aldoksima/ketoksima koji se pokazao kao dobar reagent za ostvarivanje selektivnosti kao i za izdvajanje bakra iz jamskih voda sa sadržajem bakra 2,5g/l [3,4].

A. Fizičke osobine LIX 984N:

- izgled ekstraktanta: bistra tečnost boje čilibara;
- specifična težina(25°/25 °C): 0,89–0,91 g/dm<sup>3</sup>;
- temperatura paljenja: iznad 70 °C;
- rastvorljivost organo-metalnog jedinjenja Cu: < 30 g/l na 25°C.

B. Performance LIX 984N:

- maksimalna rastvorljivost bakra u organskoj fazi: ≥ 5,1 g/l Cu;
- maksimalna rastvorljivost pri ekstrakciji: ≥ 4,40 g/l Cu;
- brzina ekstrakcije: ≥ 95% (30 s)
- selektivnost Cu/Fe: ≥ 2000
- brzina razdvajanja faza pri ekstrakciji: ≤ 70 s;
- maksimalna rastvorljivost bakra pri reekstrakciji: ≤ 1,8 g/l Cu
- prenos bakra: ≥ 2,70 g/l Cu;
- brzina reekstrakcije: ≥ 95% (30 s);
- brzina razdvajanja faza pri reekstrakciji: ≤ 80 s.

Dosadašnji rad pokazuje da LIX 984N prenosi približno 0,24–0,30 g/l Cu u 2 stepena ekstrakcije i 1 stepenu reekstrakcije i iskorišćenjem na bakru od 90%.

Da bi iz jamske vode sastava 2,5 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>, 3 g/dm<sup>3</sup> Fe<sup>2+</sup>, i pH 1,8 izdvojili bakar solventnom ekstrakcijom pomoću 9 vol% LIX 984N u kerozinu (organskom rastvaraču) i pri tome proizveli katodni bakar, potrebno je najpre konstruisati ravnotežne izoterme. Cilj konstrukcije ravnotežnih izotermi je utvrđivanje broja stepena ekstrakcije i reekstrakcije a ujedno se postiže i ekonomičnost u vođenju procesa [5]. Na osnovu ravnotežnih izotermi, predviđa se iskorišćenje bakra od 90%, pri čemu odbakrena voda sadrži 0,255 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>.

### KONSTRUKCIJA EKSTRAKCIJONIH I REEKSTRAKCIJONIH IZOTERMI

Početak u razvoju laboratorijskog programa procesiranja jamske vode sastoji se u upoznavanju sastava jamskih voda kao što su sadržaj bakra, gvožđa, primesa, suspendovanih čestica, pH, temperatura a zatim i priprema rastvora za dalje procesiranje. Kada je utvrđen sastav, pristupa se sagledavanju mogućnosti ekstrakcije bakra konstrukcijom ekstrakcionih izotermi [6].

Kako je lužni rastvor pH 1,8 za prenos bakra uzećemo srednju vrednost 0,26 g/l Cu. Jednostavnim matematičkim proračunom dobija se približna koncentracija

\*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: V. Conić, Institut za rudarstvo i metalurgiju u Boru, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor.

E-pošta: vesna.conic@irmbor.co.rs

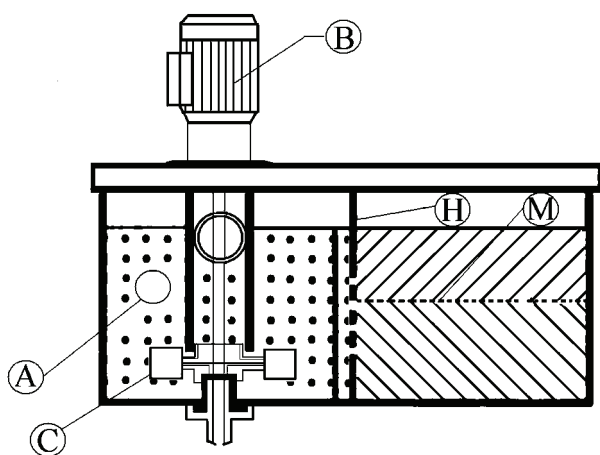
Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 25. mart 2009.

reagenta:  $2,5 \text{ g/l Cu} \times 0,9/0,26 \text{ g/l Cu} = 8,7 \text{ v/v\%}$  reagenta.

Konstrukcija ekstrakcione izoterme sastoji se iz sledećih faza:

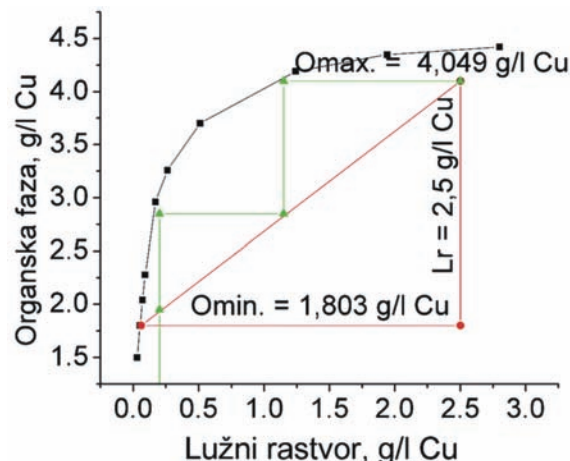
1. U prvoj fazi eksperimenta reagent  $8,7 \text{ v/v\%}$  LIX 984N u odgovarajućem organskom rastvaraču – kerozinu dovodi se u kontakt sa jamskom vodom,  $2,5 \text{ g/l Cu}^{2+}$ , u mikseru (slika 1) u periodu od 3 min pri odnosu faza organska/jamska voda,  $O/V = 1$ . Nakon razdvajanja faza odbakrena jamska voda se odbacuje pri čemu je celokupna količina bakra prešla u organsku fazu, gradeći organometalni kompleks. Analiza je pokazala da u jamskoj vodi nije sadržan bakar, te je na osnovu toga zaključeno da sadržaj bakra u organskoj fazi I iznosi  $2,5 \text{ g/l}$ .



Slika 1. Mikser setler: A – komora za mešanje; B – motor; C – pumpna turbina; H – razvodnik; M – fazna granica.  
Figure 1. Mixer settler: A – mixing chamber; B – motor; C – turbine pump; H – picket fence distributor; M – phase boundary.

2. U drugoj fazi eksperimenta organska faza I dovodi se 3 puta u kontakt sa elektrolitom koji bi u zadanom kontinualnom procesu SX-elektroliza sadržavao  $50,5 \text{ g/l Cu}$  i  $160 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ , u vremenu od 1 min, takođe pri odnosu  $O/V = 1$ . Cilj ovog postupka je dobijanje novog organskog rastvora koji bi po sastavu odgovarao reekstrahovanoj organskoj fazi pri kontinualnom procesu jednostepene reekstrakcije. U ovom slučaju, na osnovu hemijske analize sadržaj bakra u elektrolitu na ulazu u elektrolizu iznosio je  $51,2 \text{ g/l Cu}$ , odnosno u organskoj fazi II,  $1,803 \text{ g/l Cu}$ .

3. Novopripremljena organska faza II, sa sadržajem  $1,803 \text{ g/l Cu}$  korišćena je za dalje eksperimente, odnosno za konstrukciju ravnotežne ekstrakcione izoterme (slika 2), uravnotežavanjem različitih odnosa organske faze II i jamske vode. Polazeći od odnosa faza  $O/V = 1$ , gde je sadržaj  $c(\text{Cu}_{\text{org}}) = 1,803 \text{ g/l}$  i  $c(\text{Cu}_{\text{j.v.}}) = 2,5 \text{ g/l}$ , nakon uravnotežavanja u mikseru, određen je sadržaj bakra u vodenoj fazi u vrednosti od  $0,59 \text{ g/l}$ , i u organskoj fazi, iz razlike ukupnog bakra i bakra u vodenoj fazi,  $3,70 \text{ g/l}$ .



Slika 2. Ekstrakciona izoterma.  
Figure 2. Extraction isotherm.

Rezultati sadržaja bakra u organskoj i vodenoj fazi pri odnosu  $O/V = 1:1$  kao i rezultati dobijeni za različite odnose faza dati su u tabeli 1.

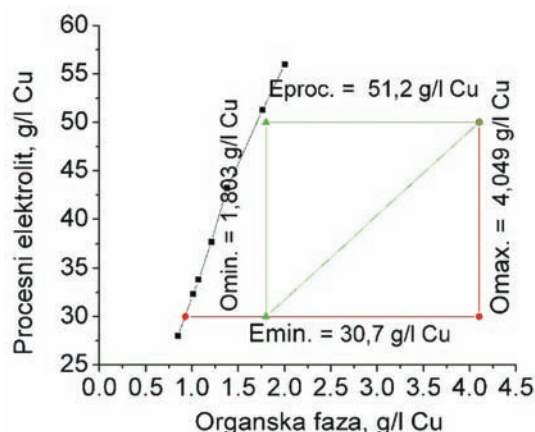
Tabela 1. Ravnotežni ekstrakcioni parametri  
Table 1. Equilibrium extraction data

| Ekstrakcija, O/A                       | Organski Cu Vodeni Cu |      |
|----------------------------------------|-----------------------|------|
|                                        | g/l                   | g/l  |
| 10/1                                   | 2,04                  | 0,07 |
| 5/1                                    | 2,28                  | 0,09 |
| 2/1                                    | 2,96                  | 0,17 |
| 1,5/1                                  | 3,26                  | 0,26 |
| 1/1                                    | 3,70                  | 0,59 |
| 1/2                                    | 4,19                  | 1,24 |
| 1/5                                    | 4,35                  | 1,94 |
| Cu u ekstrahovanoj organskoj fazi, g/l | 1,803                 | –    |
| Cu u lužnom rastvoru, g/l              | –                     | 2,50 |

Na sličan način konstruisana je i reekstrakciona izoterma:

1. Pripremljeni organski rastvor sa sadržajem  $8,7 \text{ vol.\%}$  LIX 984N je intenzivno kontaktiran u mikseru sa bakronosnim rastvorom ( $10 \text{ g/l Cu}$ ,  $\text{pH } 1,8$ ) u odnosu organska/vodena faza,  $O/V = 1$  u periodu od 3 min, pri čemu je ostvareno maksimalno zasićenje organske faze sa sadržajem bakra od  $4,09 \text{ g/l}$ , koja je korišćena za pripremu reekstrakcionih izoterma.

2. Reekstrakciona izoterma (slika 3) dobija se na istovetan način u ovom slučaju uravnotežavanjem vodenog rastvora – odbakrenog elektrolita iz elektrolize sa  $30,7 \text{ g/l Cu}$  i  $190 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$  sa zasićenim organskim ( $4,049 \text{ g/l Cu}$ ) pri različitim O/A odnosima. Nakon uravnotežavanja organske faze i odbakrenog elektrolita u mikseru, određen je sadržaj bakra u vodenoj fazi (odbakreni elektrolit) u vrednosti od  $33,8 \text{ g/l}$ , a u organskoj fazi bakar je određen iz razlike ukupnog bakra i bakra u vodenoj fazi odnosno  $1,07 \text{ g/l}$ .



Slika 3. Reekstrakciona izoterma.  
Figure 3. Strip isotherm.

Rezultati sadržaja bakra u organskoj i vodenoj fazi, pri odnosu O/V = 1, kao i rezultati dobijeni za različite odnose faza, dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Ravnotežni reekstrakcioni parametri  
Table 2. Equilibrium stripping data

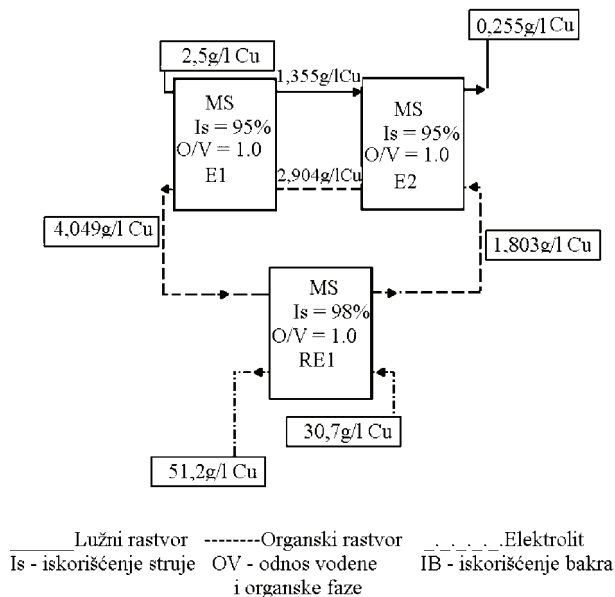
| Reekstrakcija, O/V                  | Organski Cu<br>g/l | Vodeni Cu<br>g/l |
|-------------------------------------|--------------------|------------------|
| 10/1                                | 1,76               | 51,3             |
| 5/1                                 | 1,38               | 43,2             |
| 2,5/1                               | 1,21               | 37,7             |
| 1/1                                 | 1,07               | 33,8             |
| 1/2                                 | 1,01               | 32,3             |
| 1/4                                 | 0,98               | 31,2             |
| Cu u obogaćenoj organskoj fazi, g/l | 4,049              |                  |
| Cu u istrošenoj elektrolitu, g/l    |                    | 30,7             |

Nakon konstrukcije ekstrakcionih i reekstrakcionih krivi sledi konstrukcija Mimic dijagrama (slika 4) i na osnovu toga definisanje tehnoloških parametara rada postrojenja za solventnu ekstrakciju i elektrolizu.

Iz jamske vode sa sadržajem bakra 2,5 g/dm<sup>3</sup> moguće je uz pomoć reagenta LIX 984N ekstrahovati 95% Cu u ekstrakciji i 98% u reekstrakciji. Konstrukcijom ravnotežnih izoterma iskorišćenje na bakru ostvaruje se u dva stepena ekstrakcije i jedan stepen reekstrakcije pri čemu je proizveden procesni elektrolit sastava 51 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> i 160 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Poznato je da najveći utrošak u hidrometalurgiji bakra predstavlja utrošak električne energije kako za proces solventne ekstrakcije tako i za proces elektrolize, koji je za 8 do 10 puta veći od utroška pri elektrorafinaciji bakra (2 kWh/kg Cu naspram 0,25 kWh/kg Cu).

Veća investiciona ulaganja u postrojenja za solventnu ekstrakciju i elektrolizu, opravdavaju se proizvodnjom katodnog bakra komercijalnog kvaliteta pri čemu izostaju troškovi pirometalurške prerade.



Slika 4. Mimički dijagram.  
Figure 4. Mimic diagram.

## ZAKLJUČAK

Laboratorijski opiti, omogućavaju sagledavanje osnovnog koncepta postrojenja za proizvodnju bakra, postupkom ekstrakcije i elektrolitičkim odbakrivanjem. Korišćenjem organske faze 8,7v/v% LIX 984N, poznatih karakteristika, urađene su ravnotežne izoterme, na osnovu kojih je utvrđeno da su za prevođenje bakra iz jamske vode u procesni elektrolit, potrebna dva stepena ekstrakcije za prevođenje bakra iz lužnog rastvora u organsku fazu i jedan stepen reekstrakcije za prevođenje bakra iz organske faze u elektrolit, pri čemu se ostvaruje iskorišćenje od 90%.

## LITERATURA

- [1] F. Habashi, A Textbook of Hidrometallurgy, Chapter eight, 1999, pp. 437.
- [2] X.J. Yang, A.G. Fane, Performance and stability of supported liquid membranes using LIX 984N for copper transport, J. Membr. Sci. **156** (1999) 251.
- [3] K. Xie, J. Wen, Y. Hua, R. Ruan, Selective separation of Cu(II), Zn(II), and Cd(II) by solvent extraction, Rare Metals **27** (2008) 228.
- [4] K.C. Sole, Soderstrom, M.D. Tinkler, O. Viljoen, K. Ferreira, B.K. Hoffmann, Customizing copper-iron selectivity using modified aldoxime extractants, Can. Metall. Quarterly **47** (2008) 285.
- [5] R. Minango, E. Bwalya, D. Bukunkwe, B. Grinbaum, Development of a novel three-step SX process to recover copper from an acidic solution, J South African Inst. Mining Metall. **105** (2005) 593.
- [6] V. Conić, V. Cvetkovski, M. Vuković, M. Cvetkovska, Proizvodnja katodnog bakra solventnom ekstrakcijom iz rudarskih i metalurških rastvora u cilju zaštite životne okoline, EKO – JUSTUS I, Kopaonik, 2008, 271.

**SUMMARY****CONSTRUCTION OF ISOTHERMS IN SOLVENT EXTRACTION OF COPPER**Vladimir B. Cvetkovski<sup>1</sup>, Vesna T. Conić<sup>1</sup>, Milovan V. Vuković<sup>2</sup>, Goran P. Stojanovski<sup>3</sup>, Milena V. Cvetkovska<sup>4</sup><sup>1</sup>Institute for mining and metallurgy, Bor<sup>2</sup>University in Belgrade, Technical faculty, Bor<sup>3</sup>RBB, Bor<sup>4</sup>Chemical faculty, University in Belgrade

(Professional paper)

The aim of this work is construction of equilibrium isotherms in solvent extraction. Technological parameters have been predicted for treatment of mine water by solvent extraction and electrowining. Two stages of extractions and one stage of stripping have been predicted for copper recovery by analyzing the equilibrium isotherms. The process was performed on mine water with  $2,5 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ,  $3 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe}^{2+}$ , pH 1,8, using 9 vol% LIX 984N in kerosene (organic solvent), with 95 and 98% stages efficiencies, respectively. This course produced an advanced electrolyte solution, suitable for electrowining and cathodic copper recovery, containing  $51 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$  and  $160 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  from a  $30 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}$  and  $190 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

Ključne reči: Jamska voda • Ravnotežna izoterma • Solventna ekstrakcija • Elektroliza • Katodni bakar  
Key words: Mine water • Equilibrium isotherms • Solvent extraction • Electrowining • Cathodic copper