

روش‌های مقابله با اثرات یون منگنز در الکترووینینگ مس

الیاس کریمی*

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

محمود اسکندری نسب

دانشیار، گروه مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

تاریخ پذیرش نهایی: 1397/10/29

تاریخ دریافت مقاله: 1397/08/04

چکیده

یون منگنز به‌طور معمول در محلول باردار واحد استخراج حلالی مس وجود دارد. این یون هم مستقیم در عملیات استخراج حلالی و هم با انتقال به مرحله الکترووینینگ توسط ماندگی فازی آبی، سبب ایجاد مشکلات زیادی در عملیات می‌شود. در این پژوهش، روش‌های حذف و کنترل یون منگنز در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این روش‌ها شامل ترسیب، تبادل یونی، استخراج حلالی، کاهش انتقال یون منگنز به الکترووینینگ و استفاده از عوامل کاهنده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد، استفاده از ترکیب روش تبادل یونی و ترسیب برای حذف نه تنها یون منگنز بلکه دیگر ناخالصی‌ها، دارای کارایی بالاتری است. کاهش انتقال منگنز به الکترووینینگ نیز روش دیگری است که پیامدهای منفی بر عملکرد مدار ندارد و به‌سادگی قابل استفاده است. به دلیل پیچیدگی واکنش‌های شیمیایی در مدار، استفاده از روشی که اثر شیمیایی بر مدار نداشته باشد، معقولانه‌تر است؛ از این رو استفاده از روش‌های فیزیکی نتایج بهتری خواهد داشت.

واژگان کلیدی:

الکترووینینگ، ترسیب، ماندگی فازی، منگنز.

* نویسنده مسئول مکاتبات: elyas8926013@gmail.com

1. مقدمه

بیش از چند دهه است که فرایند استخراج حلالی-الکترووینینگ¹ مس، روشی کم‌هزینه و قابل قبول برای تولید مس با عیار بالا معرفی شده است. نزدیک به 20 درصد تولید جهانی مس، با استفاده از استخراج حلالی، خالص‌سازی و به دنبال آن با الکترووینینگ مس کاتدی تولید می‌شود. قسمت بزرگی از مصرف برق کارخانه مربوط به مرحله الکترووینینگ است. هزینه انرژی الکتریکی حدود 80 درصد کل هزینه بازیابی فلز از کنسانتره است.⁽¹⁸⁾ افزایش ناخالصی‌هایی مانند آهن و منگنز سبب افزایش واکنش‌های اکسایش - کاهش در الکترووینینگ و تبدیل Fe^{2+} به Fe^{3+} و در نتیجه افزایش مصرف برق می‌شود. مصرف انرژی در سلول الکترولیت مس به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی الکترولیت مثل دانسیته، ویسکوزیته و رسانایی بستگی دارد.

دانسیته و ویسکوزیته بر دما و شرایط انتقال جرم در سلول الکترولیت تأثیر می‌گذارد و میزان مصرف انرژی را تعیین می‌کند. حضور ناخالصی‌های فلزی نه تنها بر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی الکترولیت اثر می‌گذارد، بلکه سبب کاهش کیفیت محصول نیز می‌شود.⁽¹⁶⁾ جدای از بحث مصرف انرژی در سلول الکترووینینگ، حضور برخی ناخالصی‌ها مانند منگنز، اثرات مضر بیشتری بر کل مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ دارد. یون منگنز Mn^{2+} اثری در عملیات استخراج حلالی ندارد و تنها میزان ذرات جامد محلول را افزایش می‌دهد. در هر حال، این یون از طریق ماندگی فازی آبی در فاز آلی به الکترولیت منتقل می‌شود و با اکسیدشدن به ظرفیت‌های بالاتر، سبب افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیای سلول می‌شود.⁽¹¹⁾

در این مقاله به بررسی مشکلات و رفتار یون منگنز در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مس پرداخته شده است. همچنین روش‌های کنترل و حذف آن خلاصه‌وار بیان شده است و روش‌های مناسب برای کنترل میزان یون منگنز پیشنهاد شده‌اند.

2. مشکلات یون منگنز در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مس

منگنز دارای پنج حالت اصلی اکسیداسیون شامل Mn^{2+} ، Mn^{3+} ، Mn^{4+} ، Mn^{6+} و Mn^{7+} است.⁽⁸⁾ یون Mn^{2+} پایدارترین گونه منگنز در محلول اسیدی است ولی می‌تواند به حالت‌های بالاتر نیز اکسید شود. یون Mn^{3+} می‌تواند از طریق اکسایش الکترولیت Mn^{2+} تشکیل شود و با توجه به هیدرولیز شدن در غلظت‌های اسیدی بالا، پایدار است.⁽⁴⁾ یون Mn^{4+} به صورت محلول در الکترولیت وجود ندارد بلکه از نظر شیمیایی به صورت MnO_2 غیرمحلول توزیع شده است. حالت اکسید منگنز Mn^{6+} تنها به صورت یون MnO_4^{2-} وجود دارد⁽²⁾ و در محلول‌های بازی پایدار است، بنابراین در طول فرایند

الکترووینینگ مس تشکیل نمی‌شود. Mn^{2+} (17) در محلول اسیدی می‌تواند به MnO_4^- اکسید شود؛ گرچه ناپایدار است و به آرامی به MnO_2 و O_2 تجزیه می‌شود. (4) به‌طور خلاصه، منگنز در شرایط اسیدی قوی، الکترولیت مصرفی² (حدود 170 گرم بر لیتر) می‌تواند در حالت‌های Mn^{2+} ، Mn^{3+} ، MnO_2 و MnO_4^- وجود داشته باشد. شناخت حالت‌های منگنز در الکترووینینگ توسط چنگ³ در سال 2000 با روش اسپکتروفتومتری انجام شده است. رسوبات جامد MnO_2 در سلول الکترووینینگ از طریق ترسیب روی دیواره‌ها و به‌ویژه روی کاتد، سبب کاهش کیفیت مس کاتدی می‌شود.

میلر در سال 1995 و 1997 مشکلات یون منگنز را در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ بیان کرد که در زیر به آن‌ها اشاره شده است: (11)

1. اکسیداسیون معرف‌ها و تجزیه و تخریب آن‌ها توسط ظرفیت‌های مثبت پنج و هفت یون منگنز، سبب کاهش ظرفیت و سینتیک معرف آلی به همراه غلظت زیاد مس در رافینیت⁴ می‌شود؛
 2. زمان جدایش فازها و پایدارشدن امولسیون تشکیل‌شده در ستلر مرحله استخراج حلالی در نتیجه تولید محصولات تجزیه‌شده فعال سطحی افزایش می‌یابد؛
 3. به دلیل ماندگی فازی، مقدار زیادی فاز آلی با انتقال به رافینیت از دست می‌رود و مقدار زیادی از الکترولیت نیز در فاز آلی از میان برداشته می‌شود؛
 4. MnO_2 در سطح الکترودها رسوب می‌کند؛
 5. کاتدها چسبنده می‌شوند و برجستگی‌هایی روی مس کاتدی رشد می‌کنند که به کاهش کیفیت آن می‌انجامد؛
 6. با حضور یون منگنز در الکترولیت، تشکیل لایه اکسید منگنز روی آند مشاهده شده است؛
 7. حضور یون منگنز سبب افزایش دانسیته و ویسکوزیته الکترولیت مس می‌شود.
- وجود یون منگنز در مرحله الکترووینینگ و اکسیدشدن آن به ظرفیت‌های بالاتر، موجب افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیا (ORP) سلول می‌شود. در شرایط ORP بالا و pH پایین، محیط اکسند و دارای ویژگی خوردگی است که سبب خوردگی آن‌ها می‌شود. (3) بازچرخش یون منگنز در مدار از طریق الکترولیت مصرفی یا بلید⁵ سبب افزایش غلظت این یون می‌شود و انتقال MnO_2 تشکیل‌شده به مرحله تهی‌سازی⁶، سبب ایجاد لایه امولسیون می‌شود که زمان جدایش فازی را افزایش می‌دهد. (1)

3. مکانیزم انتقال یون منگنز به مرحله الکترووینینگ

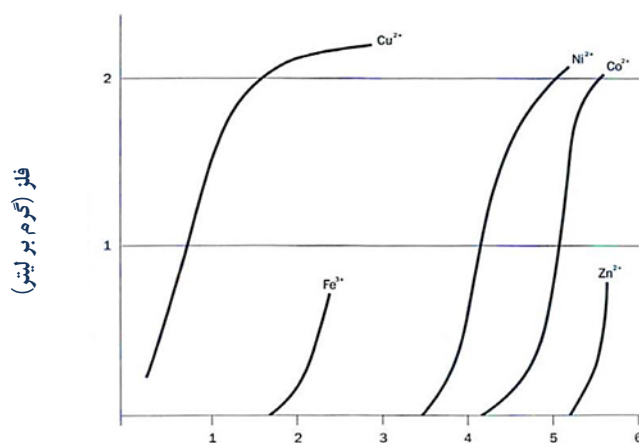
استخراج‌کننده‌های معمول برای استخراج مس از فاز آبی به فاز آلی شامل گروه Lix می‌شوند. این گروه از نظر شیمیایی جزء دسته کتوکسیم‌ها هستند که با ادغام فاز آبی و فاز آلی و با جدایش

انتخابی مس از سایر فلزات، یون‌های مس را برای تبدیل به فلزی با عیار بالا، به مرحله بعدی یعنی الکترووینینگ منتقل می‌کنند. با این حال، هم‌استخراجی برخی فلزات به‌ویژه آهن به همراه مس توسط استخراج‌کننده محتمل است، ولی معمولاً منگنز در محلول‌های اسیدی مس، هم‌استخراجی نمی‌شود. جدول 1 قدرت نسبی استخراج فلزات را توسط استخراج‌کننده Lix 84-1 نشان می‌دهد.

جدول 1. قدرت نسبی استخراج فلزات توسط Lix 84-1 در $\text{pH} = 2$ (7)

فلز	قدرت نسبی استخراج	فلز	قدرت نسبی استخراج
Cu (II)	زیاد	Mg (II)	صفر
Fe (III)	کم	Al (III)	صفر
Mo (VI)	تا حدی زیاد	Fe (II)	صفر
V (V)	کم	Si (IV)	صفر
Zn (II)	صفر	Co (II)	صفر
Sn (II)	صفر	Mn (II)	صفر

ایزوترم pH برای استخراج‌کننده Lix 84-1 نیز در شکل 1 ارائه شده است. (7) همان‌طور که مشاهده می‌شود، در محدوده pH استخراجی مس، تنها عنصر مزاحم آهن است و دیگر عناصر همچون نیکل، کبالت و روی، تأثیری بر استخراج مس ندارند. حتی اگر فرض کنیم Mn^{2+} مشابه Zn، Ni و Co توسط Lix 84-1 استخراج شود، در pH‌های بالاتر از pH استخراجی مس به دست می‌آید؛ در نتیجه منگنز تداخلی در استخراج مس ایجاد نمی‌کند.



شکل 1. ایزوترم pH برای Lix 84-1 (7)

با توجه به شکل و جدول 1 می‌توان نتیجه گرفت انتقال یون منگنز به مرحله الکترووینینگ توسط استخراج‌کننده نیست و در حالت کلی، به صورت شیمیایی منتقل نمی‌شود. میلر و دیوید ریدت در

سال 1996 عنوان کردند برخی ناخالصی‌ها مانند منگنز و کلر به صورت فیزیکی و از طریق ماندگی فازی به مراحل بعدی منتقل می‌شوند. اگرچه مکانیزم انتقال آهن به مرحله الکترووینینگ را بیشتر شیمیایی دانسته‌اند تا فیزیکی، ولی اگر ماندگی فازی زیاد شود، انتقال آهن به طریق فیزیکی حتی بیشتر از مکانیزم انتقال شیمیایی آن نیز می‌شود که در این حالت، کنترل ماندگی فازی اقدام مقدم‌تری نسبت به انتخابیت بین مس و آهن است.⁽⁹⁾

4. کنترل و حذف یون منگنز

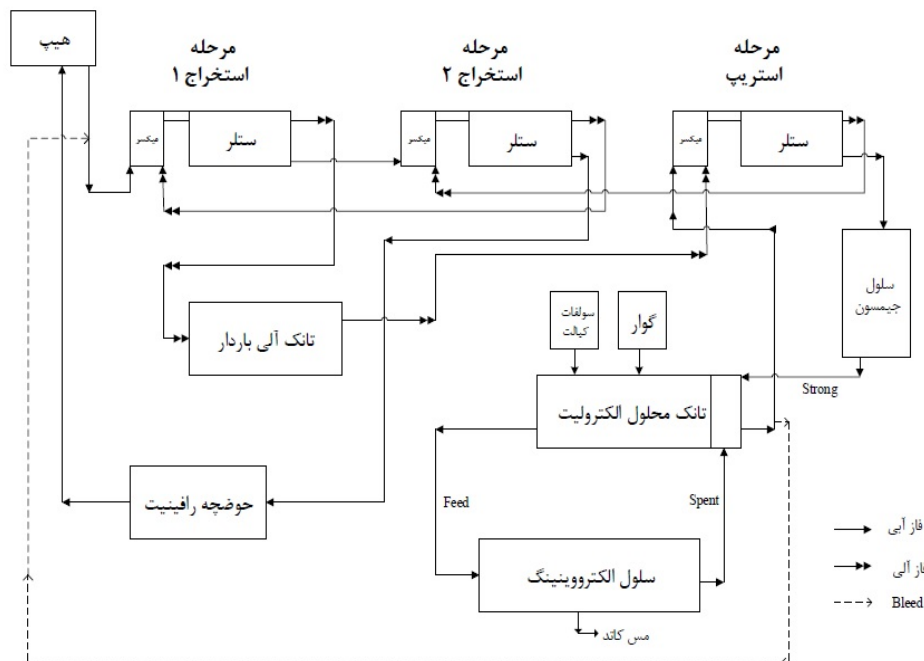
روش‌های زیادی برای حذف و کنترل یون منگنز وجود دارد که برخی از آن‌ها در این مقاله مرور شده است. این روش‌ها شامل بلید دادن، ترسیب سولفیدی، ترسیب هیدروکسیدی، ترسیب با مخلوط گازی، تبادل یونی، استخراج حلالی، کنترل با عوامل کاهنده و پیشگیری از ورود یون منگنز به مرحله الکترووینینگ می‌شوند. این روش‌ها از نظر کارایی، هزینه معرفی‌ها و زمان جدایش مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

به‌طور معمول، ایده حذف فلزات از محلول بدین صورت است که فلزی را که کمتر در محلول است، حذف کنیم، ولی همیشه این عمل انجام نمی‌شود. همچنین انتخاب فرایندی برای حذف یون منگنز از محلول، به حضور دیگر فلزات و شرایط محلول وابسته است.

4-1. بلید دادن

یکی از روش‌های مرسوم و متداول برای کاهش ناخالصی‌های مدار استخراج حلالی الکترووینینگ و حفظ کیفیت کاتد، خروج حجمی از محلول از سلول الکترووینینگ و جایگزینی آن با استفاده از اسید و آب است که به این عمل بلید دادن می‌گویند.⁽⁵⁾ این روش اگرچه ساده و معمول است، ولی اشکال‌هایی هم دارد، مانند هدرروی مقدار زیادی اسید، مس، سولفات کبالت و گوار که به همراه ناخالصی‌ها خارج می‌شوند. برای درک بهتر این موضوع، در شکل 2 فلوشیت ساده یک کارخانه استخراج حلالی و الکترووینینگ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل مشخص است، جریان بلید به ابتدای مدار انتقال پیدا می‌کند و این به دلیل جلوگیری از هدرروی مس موجود در محلول است، ولی این کار سبب افزایش غلظت مس در محلول باردار شده است که نتیجه آن افزایش مصرف استخراج‌کننده و درنهایت هدرروی آن می‌شود.



شکل 2. فلوشیت مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ

4-2. ترسیب سولفیدی

برای ترسیب سولفید فلزات، از گاز سولفید هیدروژن (H_2S)، سولفید سدیم (Na_2S) یا سولفید آمونیوم $(NH_4)_2S$ استفاده می‌شود. از نظر ترمودینامیکی، ترسیب سولفید فلزات و جدایش آن‌ها بر اساس اختلاف حلالیت فلزات در pHهای بالا و فشار جزئی بالای گاز است. واکنش‌های ترمودینامیکی برای ترسیب سولفیدی، در معادلات 1 و 2 ارائه شده است:



$$K_p = [H^+]^2 [S^{2-}] / P_{H_2S}$$



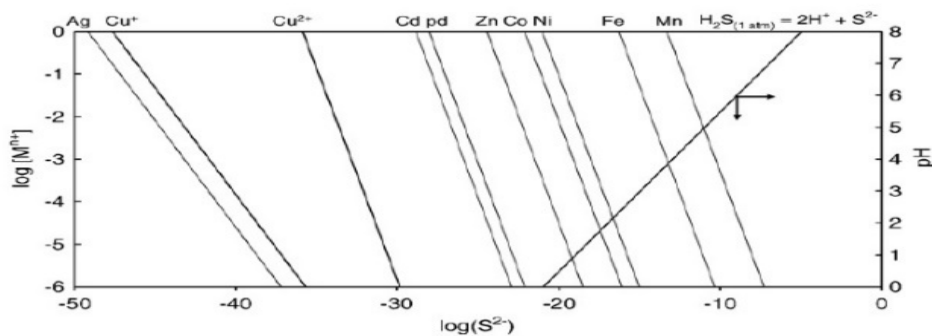
$$K = 1/[M^{n+}] [S^{2-}]^{n/2} = 1/K_s$$

که در آن M بیانگر فلز و K_s حاصل ضرب انحلالی سولفید فلزات است؛ به بیانی دیگر می‌توان گفت:

$$= -\frac{n}{2} (\log K_p - \log P_{H_2S} + \log [S^{2-}]) pH \quad \text{معادله 3}$$

$$= \log K_s - \frac{n}{2} \log [S^{2-}] \log [M^{n+}] \quad \text{معادله 4}$$

با داشتن مقادیر P_{H_2S} و طبق روابط بالا می‌توان نمودار انحلال‌پذیری سولفید را ترسیم کرد (شکل 3). خطوط رسم‌شده در شکل 3، همان غلظت عناصر در pHهای مختلف و برحسب لگاریتمی است. با مقایسه رابطه 4 و شکل 3 به این نکته پی می‌بریم که هرچه قدر خطوط به سمت راست نمودار متمایل باشند، غلظت یون سولفید آنها بیشتر و با توجه به رابطه 4، غلظت عنصر مورد نظر نیز بیشتر است و این یعنی عنصر به شکل محلول است.



شکل 3. نمودار انحلال‌پذیری سولفید در دمای 25 درجه سانتی‌گراد⁽¹²⁾

از شکل 3 مشخص است که خط یون منگنز در سمت راست نمودار قرار دارد و این نشان می‌دهد سولفید منگنز نسبت به سولفید سایر فلزات، محلول است. از نظر تئوری، اساس جدایش Mn^{2+} از دیگر فلزات مثل Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} و Fe^{2+} در فرایندهای هیدرومتالوژی بدین صورت است که یون‌های دیگر به صورت سولفید فلز رسوب داده می‌شوند و یون Mn^{2+} در محلول باقی می‌ماند.

ترسیب سولفیدی به‌طور اقتصادی در فرایند نیکل‌های لاتریتی شهر مارین در غرب استرالیا به کار رفته است.⁽¹³⁾ در این فرایند، جدایش نیکل، کبالت، مس و روی از ناخالصی‌های منگنز، منیزیم و کلسیم با یک مرحله ترسیب انجام شده و منگنز دور ریخته می‌شود. نیکل، کبالت، مس و روی موجود در رسوب، دوباره تحت فشار و با حضور اکسیژن تحت عملیات فروشویی قرار می‌گیرند و در ادامه، روی، نیکل و کبالت در مرحله استخراج حلالی توسط استخراج‌کننده Cyanex 272 جدا می‌شوند. نیکل و کبالت نیز از طریق احیا توسط هیدروژن بازیابی می‌شوند.

3-4. ترسیب هیدروکسیدی

واکنش‌های پایه حذف فلزات از محلول از طریق ترسیب هیدروکسیدی مطابق روابط 5 و 6 هستند:

$$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2$$

معادله 5
و به‌طور کلی:



حاصل ضرب انحلالی رسوب‌های هیدروکسیدی معمول در جدول 2 ارائه شده‌اند. طبق واکنش‌های 5 و 6، ترسیب هیدروکسیدی فلزات تا اندازه زیادی به pH بستگی دارد؛ به طوری که با افزایش pH به مقادیر بیش از 9، اغلب فلزات از جمله منگنز نیز رسوب می‌کنند. به طور کلی، ترسیب هیدروکسیدی به تنهایی گزینه جالبی برای حذف و بازیابی منگنز در غلظت‌های بسیار اندک نیست، چون انتخابیت ضعیفی دارد.⁽²¹⁾

جدول 2. انحلال پذیری هیدروکسید فلزات معمول در دمای 25°C و pH زیر 6⁽⁶⁾

هیدروکسید فلز	$K_{sp} (25^\circ C)$
Co(OH) ₂	2×10^{-16}
Co(OH) ₃	1×10^{-43}
Cu(OH) ₂	$3/7 \times 10^{-47}$
Fe(OH) ₂	8×10^{-16}
Fe(OH) ₃	4×10^{-38}
Mn(OH) ₂	$1/9 \times 10^{-13}$
Al(OH) ₃	2×10^{-32}

با توجه به جدول 2 ملاحظه می‌شود که هیدروکسید فلزاتی مثل Cu^{2+} و Fe^{2+} در مقابل Mn^{2+} نامحلول هستند.

4-4. ترسیب با مخلوط گازی SO₂/O₂ یا SO₂/Air

باید توجه داشت که در ترسیب، آهن به دلیل الکترون‌گاتیوتربودن نسبت به منگنز، زودتر رسوب‌گذاری می‌شود. مایکل موتون⁷ و همکارانش برای حذف آهن و منگنز از مخلوط گازی، از SO₂/Air استفاده کردند.⁽¹⁴⁾ آن‌ها لزوم حذف منگنز را کم‌کردن حجم بلید از سلول الکترووینینگ عنوان کردند. نکته جالب توجه در این روش نسبت به روش‌های دیگر این است که ترسیب در دمای اتاق و pH پایین انجام شده و آهن نیز به طور کامل حذف می‌شود. بر اساس نتایج این تحقیق، آهن در pH برابر 2/5 با مقدار 5 درصد SO₂ به طور کامل حذف می‌شود و حذف منگنز نیز در pH برابر 3/5 با مقدار SO₂ برابر 10 درصد به میزان حدود 85 درصد محقق شده است. اگرچه نتایج این آزمایش‌ها، تفاوت قابل ملاحظه‌ای را در نتیجه تغییر سرعت مخلوط‌کننده نشان نداد، ولی این متغیر در مقیاس صنعتی اهمیت دارد؛ به این دلیل که در مقیاس صنعتی حجم ظرف بزرگ‌تر و فشار گاز ورودی نیز بیشتر است و برای پخش شدن و توزیع گاز در همه حجم سلول، نیازمند شدت مخلوط‌سازی بیشتر و سرعت بیشتری است.

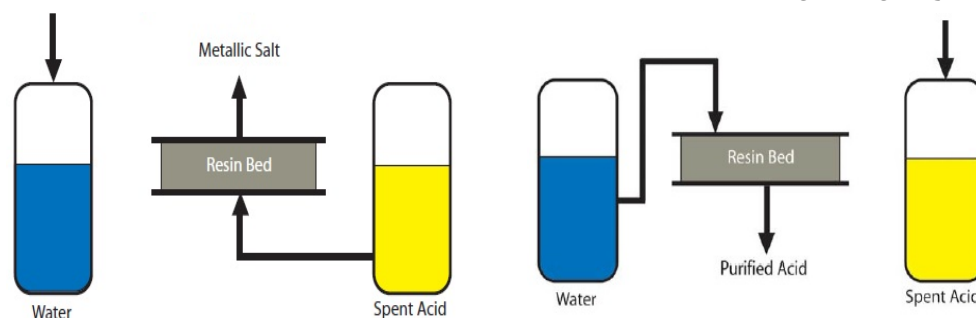
چانگ و همکارانش⁸ در سال 2000، برای ترسیب آهن و منگنز، مخلوط گازی SO_2/O_2 را با O_2 مقایسه کردند.⁽²¹⁾ نتایج نشان داد مخلوط گازی به مراتب قوی‌تر و سریع‌تر نسبت به اکسیژن، آهن و منگنز را رسوب می‌کند. حضور یون مس نیز به‌عنوان کاتالیست، به تسریع رسوب‌گذاری آهن کمک می‌کند. مزیت اصلی استفاده از مخلوط گازی، تولید اسید H_2SO_4 مورد نیاز برای لیچینگ و اکسیدکردن، و مقدار آهن کمتر در مدار است. چانگ و همکارانش برای یون منگنز به این نتیجه رسیدند که در pH کمتر از 3، اکسیدشدن منگنز به‌آرامی انجام می‌شود، در صورتی که در pH بیش از 4، منگنز به‌سرعت اکسید می‌شود و امکان ترسیب سایر فلزاتِ بارزش مانند کبالت نیز وجود دارد. آزمایش‌ها به‌طور موفقیت‌آمیزی در pH بین 3 و 4 و با دمای 50 درجه سانتی‌گراد و 2 درصد SO_2/O_2 سبب حذف کامل منگنز شد.

4-5. فرایند تبادل یونی

اگرچه استفاده از رزین‌های تبادل یونی برای حذف آهن مرسوم است، ولی برای حذف منگنز، به دلیل اکسندبودن آن سبب تخریب رزین‌ها شده و فرایند فیلترکردن را نیز با مشکل مواجه می‌کند، به‌طوری‌که هزینه احیای رزین‌ها زیاد و پس از چند بار احیا، رزین‌ها بی‌استفاده می‌شوند. برای به‌کارگیری این روش می‌توان مواد بارزش خارج‌شده توسط جریان بلید را با رزین‌ها بازیابی کرد. اسید، مس و کبالت مواد بارزشی هستند که ناخواسته به همراه سایر ناخالصی‌ها توسط بلید خارج می‌شوند.

شیوه کار بدین‌صورت است که اسید موجود در جریان بلید با رزین‌هایی که در جریان روبه‌بالا مصرف و در جریان روبه‌پایین احیا شده و دوباره قابل‌استفاده است، به همراه دیگر فلزات نیز به‌صورت نمک با تغییر pH رسوب می‌کنند. این روش که با نام مخفف APU⁹ یعنی واحد تخلیص اسید شناخته می‌شود، دارای یک واحد رزین جاذب است که توانایی حذف اسیدهایی مانند سولفوریک اسید، نیتریک اسید و غیره را دارد. این واحد شامل دو مرحله است که در مرحله نخست، اسید مصرف‌شده توسط جریان روبه‌بالا از کف رزین عبور داده می‌شود و اسید توسط ذرات رزین جذب‌شده و مابقی فلزات به‌صورت نمک در محلول باقی می‌مانند و به‌عنوان محصول جانبی از بالای رزین جمع‌آوری می‌شوند. برای احیای رزین و تولید اسید خالص‌شده، یک جریان آب رو به پایین از بالای رزین عبور داده می‌شود تا اسیدهای جذب‌شده توسط رزین رها و اسید تولیدی از کف رزین جمع‌آوری شود. مزیت این روش این است که برای خنثی‌سازی اسیدیته محلول، نیازی به مصرف آهک نیست که نتیجه آن کاهش مصرف آهک، ایجادنشدن لجن و اضافه‌شدن یک مرحله لجن‌زدایی

و مکانی برای ذخیره‌سازی لجن‌هاست. چرخه این فرایند، معمولاً در حدود پنج دقیقه کامل می‌شود که در شکل 4 نشان داده شده است.



شکل 4. سیستم تبادل یونی برای تخلیص اسید مصرفی از بلید

این عملیات به‌طور موفقیت‌آمیزی در چندین کارخانه از جمله Texas-USA Ontario-Canada، India و Belgium برای خالص‌سازی الکترولیت مس به کار رفته است.⁽¹⁵⁾

4-6. استخراج حلالی

وجود مقادیر قابل‌ملاحظه عناصر مس، کبالت و منگنز در باتری‌های لیتیومی سبب شده است تا روش‌هایی برای جدایش آن‌ها از یکدیگر بیان شود. فوجان ونگ¹⁰ و همکارانش در سال 2012 از روش استخراج حلالی برای جدایش این عناصر از یکدیگر استفاده کردند. آن‌ها با بررسی اثر استخراج‌کننده‌های PC-88A و Cyanex 272 روی استخراج این عناصر و جدایش آن‌ها از یکدیگر، به این نتیجه رسیدند که استفاده از مخلوط استخراج‌کننده‌های بالا با نسبت یک‌به‌یک و ایجاد اثر هم‌افزایی، کارایی بالاتری نسبت به استفاده از یک استخراج‌کننده به‌تنهایی دارد. بررسی اثر pH تعادلی و غلظت Na_2SO_4 بر ضریب افزایش سینرژیک¹¹ نشان داد با افزایش pH تعادلی، SF نیز افزایش می‌یابد، و از سوی دیگر با افزایش غلظت Na_2SO_4 مقدار SF کم می‌شود. فلوشیت استخراج و جدایش این عناصر از یکدیگر در شکل 5 ارائه شده است.

همیشه روش‌های حذف، کارا و عملیاتی نیستند و شاید بهترین روش، جلوگیری یا کنترل مقدار منگنز در حد مجاز است؛ زیرا معمولاً اضافه‌کردن ماده شیمیایی به مدار برای حذف منگنز سبب ایجاد واکنش‌های شیمیایی دیگری است که هنوز ناشناخته‌اند و چه‌بسا فاز آلی را تحت تأثیر قرار دهند.

میلر در سال 2011، روش‌های کنترل یون منگنز در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مس را بیان کرد.⁽¹⁰⁾ وی دو راه کنترل فیزیکی و شیمیایی را عنوان کرد که روش فیزیکی برای جلوگیری از

ورود یون منگنز به مرحله الکترووینینگ بوده و روش شیمیایی برای حفظ و کنترل یون منگنز در حالت Mn^{2+} به شمار می‌آید.

4-7. کنترل با عوامل احیاکننده

یون منگنز در حالت Mn^{2+} مشکلی برای مدار به وجود نمی‌آورد؛ بنابراین احیا و حفظ آن در حالت Mn^{2+} یکی از راه‌های کنترل خطرهای آن در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ است. این کار با دو روش انجام می‌شود:

1. فراهم کردن گونه‌ای با حالت اکسیداسیون پایین‌تر که توسط منگنز اکسید شود.

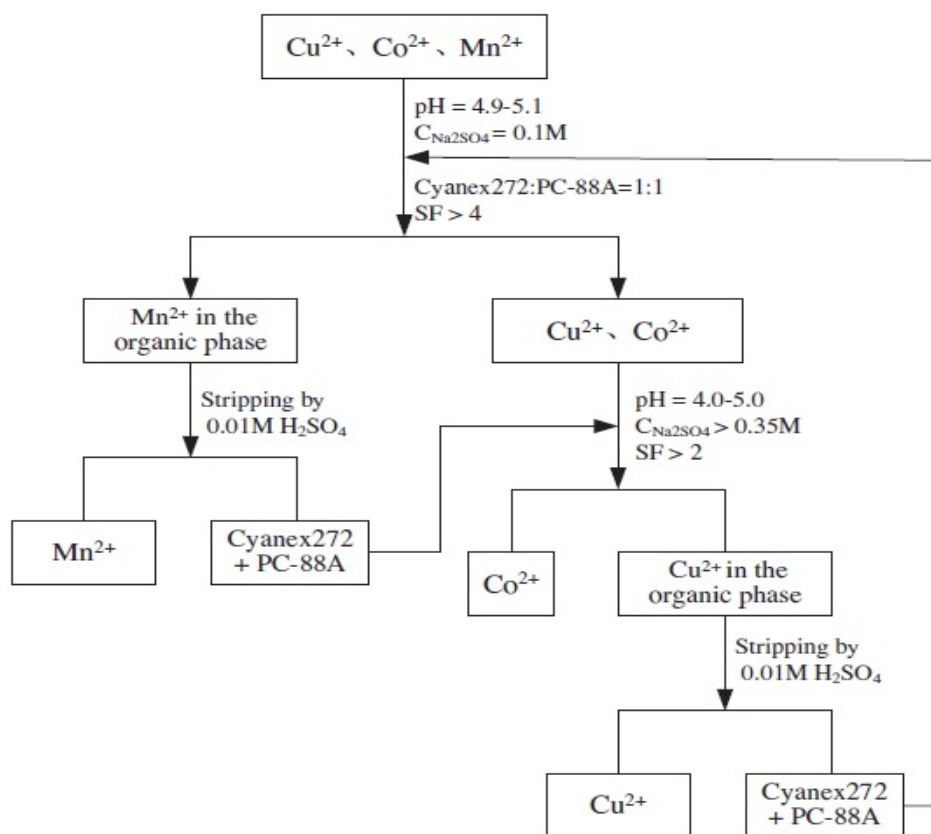
طبق واکنش 7، استفاده از Fe^{2+} سبب کاهش یون منگنز به حالت Mn^{2+} می‌شود:



مطابق استوکیومتری واکنش 7، باید نسبت Fe^{2+} به Mn^{2+} برابر 5 به 1 حفظ شود تا از عدم حضور ظرفیت‌های بالاتر یون منگنز اطمینان یافت. همچنین حضور 1 گرم بر لیتر آهن برای جلوگیری از Eh بالا در الکترولیت لازم است.

2. فراهم کردن گونه‌ای که یون منگنز را به Mn^{2+} کاهش دهد.

یون پرمنگنات یک عامل اکسیدان قوی است. استفاده از گونه‌هایی با حالت اکسیداسیون بالاتر، خطر اکسیدشدن بیشتر معرف‌ها را نسبت به یون منگنز در پی خواهد داشت. استفاده از دی‌اکسید سولفور (SO_2) یا پراکسید هیدروژن (H_2O_2)، به دلیل در دسترس بودن و قیمت، از نظر عملیاتی مناسب است. به هر حال، پراکسید هیدروژن به دلیل حمله شدیدتر به معرف‌ها، مناسب نیست.⁽¹⁰⁾



شکل 5. طرح کلی جدایش Mn^{2+} و Cu^{2+} و Co^{2+} از یکدیگر⁽¹⁰⁾

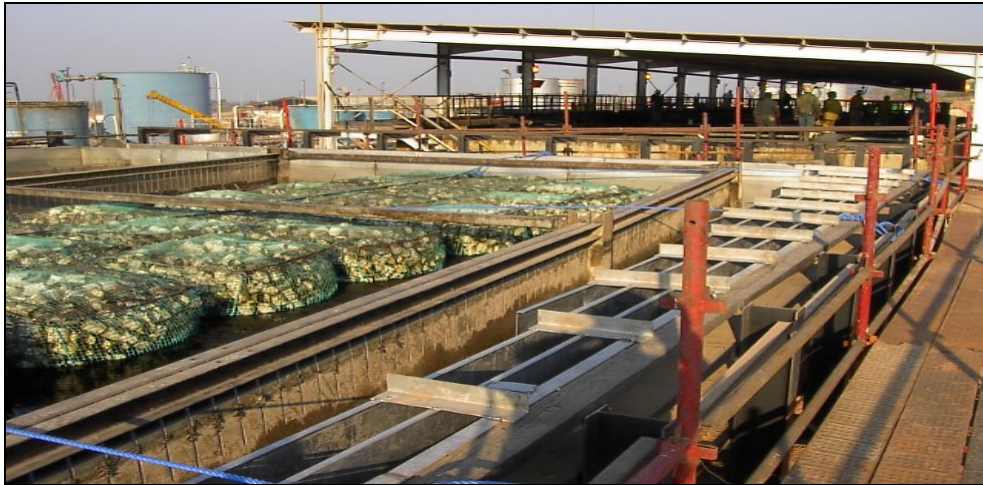
5. روش‌های پیشگیری از ورود یون منگنز به الکترووینینگ

انتقال یون منگنز به مرحله الکترووینینگ توسط ماندگی فاز آبی در فاز آلی صورت می‌گیرد؛ از جمله روش‌های کاهش ماندگی فاز آبی می‌توان به ایجاد واسطهٔ ادغام¹² در ستلر اشاره کرد.

5-1. ایجاد فاز آبی پیوسته¹³

ایجاد ادغام در ستلر به آسانی و با استفاده از پیکت فنس‌ها¹⁴ انجام می‌شود. فنس‌ها سبب افزایش سرعت جریان می‌شوند که در نتیجهٔ آن برخورد، ادغام صورت می‌گیرد. این روش برای عملیاتی که به دلیل دمای پایین یا غلظت بیشتر، معرف سبب ویسکوزیته بالا و در نتیجه منجر به ته‌نشینی آهسته و ادغام شده است، به‌طور موفقیت‌آمیزی در چندین عملیات به کار گرفته شده است. در شکل 5-1 نمونه‌ای از این فنس‌ها دیده می‌شود.

استفاده از یک واسطه داخل ستلر به طور عملی در چندین نمونه از تأسیسات اورانیوم و مس، به‌ویژه در رافینیت به کار رفته است. مواد معمول حلقه‌های شیشه‌ای رسشج¹⁵ است.



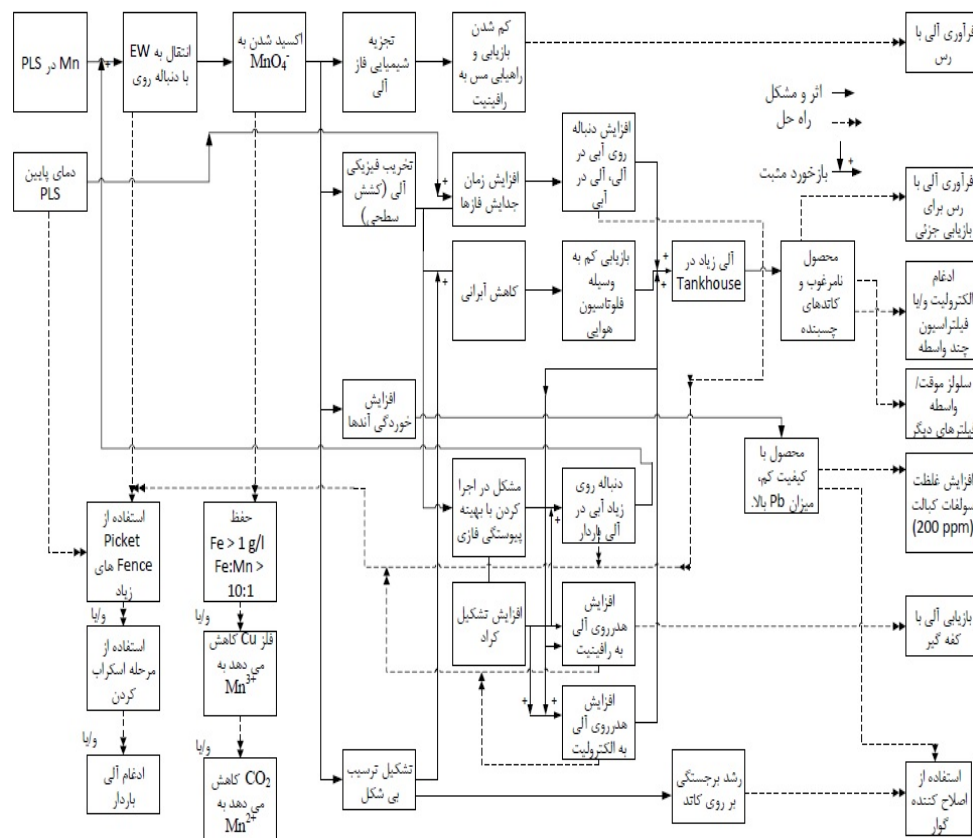
شکل 1-5. واسطه ادغام در ستلر⁽¹⁰⁾

5-2. شست‌وشو یا اسکراب کردن¹⁶

این روش بیشتر برای حذف کلر از محلول آبی باردار¹⁷ به کار می‌رود و در عملیات‌هایی که غلظت کلر کم است، برای حذف منگنز به‌تنهایی توجیه‌پذیر نیست.

5-3. کاهش تولید کراد¹⁸ و تولید کراهای فشرده سطحی

وقتی کارخانه استخراج حلالی در حالت آبی پیوسته کار می‌کند، مقدار کراد تشکیل شده افزایش می‌یابد که منجر به کمتر شدن کشش سطحی فاز آلی تجزیه شده و ترسیب بی شکل Mn/SiO_2 می‌شود. همچنین، رس می‌تواند از فرایند ترمیم آلی¹⁹ رها شود و در مرحله تهی‌سازی سبب بیشتر شدن کراد و غلظت آن شود. در حالت گسترده، ستلر با کراد زیاد سبب زمان ماند کم فازها می‌شود. راه حل آن برای کم کردن کراد، به کاربردن فاز آلی پیوسته به جای استفاده از فاز آبی پیوسته است. این روند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای کنترل و کاهش کراد تشکیل شده در شرکت مس گریلامبون استفاده شده است.⁽¹⁰⁾



شکل 2-5. اثرات یون منگنز در مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مس و راه حل های مقابله با آن⁽¹⁰⁾

الزامها برای ادغام در ستلر، متفاوت از کاربردهای خاص جریان هستند؛ مثل ادغام فاز آلی باردار شده که در شکل 2-5 نشان داده شده و آماده پاکسازی آن از تانک آلی باردار است. اهداف اولیه ادغام در ستلر، ثابت کردن میزان ماندگی فازی در مقدار حدود 500 تا 1000 میلی لیتر بر متر مکعب است. این میزان، مقدار معمول طراحی شده برای مدار مس است. هدف جریان ادغام خاص، کاهش میزان ماندگی فازی به مقدار 50 تا 200 میلی لیتر بر متر مکعب به منظور کاهش هزینه‌ها (زدست رفتن آلی) یا بهبود اثربخشی فرایند پایین دستی است (کاهش تجزیه فاز آلی و حداقل کردن انتقال PLS به الکترولیت).



شکل 3-5. کرااد تشکیل شده به وسیله ادغام در تانک فاز آلی باردار⁽¹⁹⁾

در این پژوهش، به طور خلاصه، اثرات یون منگنز بر مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مرور و مشخص شد که منگنز سبب بروز مشکلاتی بیش از ناخالصی آهن و حتی بدتر از آن می‌شود. مشکلات یون منگنز و راه‌حل‌های مورد نیاز برای کنترل یا پیشگیری آن از مدار استخراج حلالی-الکترووینینگ مس در شکل 2-5 ارائه شده است. یون منگنز در مواردی نیز دارای بازخورد مثبت برای مدار است که در نمودار نمایان است. همان‌طور که در شکل 2-5 مشاهده می‌شود، راه‌حل غالب برای حذف اثرات یون منگنز در مدار، پیشگیری از ورود آن به مرحله الکترووینینگ است.

نتیجه‌گیری

با گذشت زمان، راه‌اندازی مدارهای استخراج حلالی-الکترووینینگ مس به دلیل بسته‌بودن مدار، ناخالصی‌هایی از جمله منگنز و آهن در مدار باز چرخش می‌شوند و مشکلات و خطرات کاهش کارایی مدار را سبب می‌شوند. در این مطالعه، اثرات و استراتژی‌های مختلف حذف و کنترل یون منگنز مورد بررسی قرار گرفتند. از نظر کارایی، روش‌های شیمیایی برای حذف یون منگنز، روش‌هایی مخاطره‌آمیزند و در مقابل روش‌های فیزیکی به‌سادگی قابل کاربرد و اجرا هستند و اثر منفی روی فرایند ندارند. شاید استفاده از روش‌های بالا به‌تنهایی کارایی مطلوبی نداشته باشد، ولی استفاده از ترکیب روش‌ها می‌تواند کارا باشد. برای مثال، استفاده از روش ترسیب با مخلوط گازی و تبادل یونی به دنبال هم می‌توانند ناخالصی‌های الکتروولیت را حذف کنند. این کار علاوه بر بازیابی اسید، سبب

حذف ناخالصی‌ها نیز می‌شود. استفاده از روش فیزیکی ادغام نیز راه‌حل دیگری است که می‌تواند برای جلوگیری از ورود یون منگنز و دیگر ناخالصی‌ها به الکترولیت به کار رود. این عملیات به‌طور موفقیت‌آمیزی در کارخانهٔ مس گریلامبون به کار رفته است.

پی‌نوشت‌ها

- | | |
|--------------------------------------|----------------------|
| 1. Solvent Extraction-Electrowinning | 2. Spent Electrolyte |
| 3. C.Y. Cheng | 4. Raffinate |
| 5. Bleed | 6. Stripping |
| 7. Michelle Mouton | 8. W. Zhang |
| 9. Acid Purification Unit | 10. Fuchun Wang |
| 11. $SF=DI2 / (DI + D2)$ | 12. Coalescence |
| 13. Entrained Aqueous | 14. Picket Fences |
| 15. Glass "Raschig" Rings | 16. Scrubbing |
| 17. Pregnant Leach Solution (PLS) | 18. Crud |
| 19. Clay Treatment | |

منابع

1. Cheng, C., Hughes, C., Barnard, K., & Larcombe, K. (2000), "Manganese in copper solvent extraction and electrowinning", *Hydrometallurgy*, 58 (2), pp. 135-150.
2. Clark, R., Dines, T., & Doherty, J. (1985), "Resonance Raman spectroscopy of the manganite (VI) ion", *Inorganic Chemistry*, 24 (6), pp. p2088-2091.
3. Cole, P., & et al. (2016), "Understanding aqueous-in-organic entrainment in copper solvent extraction", *The journal of the southern African institute of mining and metallurgy*, p116 (6), pp. 525-531.
4. Cotton, F., & Wilkinson, G. (1988), "Advanced Inorganic Chemistry", *Wiley*, New York, 5 (6), pp. p698-709.
5. Dixon, R. (2007), "Adding value to lix / sx / ew operations by recovering copper from bleed", raffinate and other plant streams", *Delbrook Avenue: Electrometals Technologies*.
6. Garrels, & Christ (1965), *Solutions Minerals and Equilibria*, San Francisco: Freeman Cooper and Co.
7. Henkel. (2006), *The Chemistry of Metals Recovery using LIX Reagents*, MID Red Book.
8. King, R. (1994), "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", *Wiley*, Chichester, 4 (8), pp. 2075-2081.
9. Miller, G. (1995), "The problems of manganese and its effects on copper SX-EW operations", *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Montreal, Canada.
10. Miller, G. (2011), "Methods of Managing Manganese Effects on Copper Solvent Extraction Plant Operations", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29, pp. 837-853.
11. Miller, G., & et al. (1997), "Experience in operating the girilambone copper sx-ew plant in changing chemical environments", *Minerals Engineering*, 10 (5), pp. 467-481.
12. Monhemius, A. (1977), *Precipitation diagrams for metal hydroxides, sulfates, arsenates and phosphates*, London: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy.
13. Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., & Raudsepp, R. (1996), *Murrin Murrin nickel and cobalt project: Project development overview*. Western Australia: Alta Metallurgical Service.
14. Mouton, M., & et al. (2007), "Oxidative precipitation of Fe and Mn by air/so₂", *The Fourth Southern African Conference on Base Metals*, Swakopmund, Namibia.
15. Sheedy, M., & Pajunen, P. (2012), *Acid separation for impurity control and acid recycle using short bed ion exchange*.

16. Subbaiah, T. (1994), "Effect of some common impurities on mass transfer coefficient and deposit quality during copper electrowinning", *Hydrometallurgy*, pp. 271-283.
17. Sutter, J., Colquitt, K., & Sutter, R. (1973), "Kinetics of the disproportionation of manganate in acid solution", *Inorganic Chemistry*, 13 (8), pp. 1444-1446.
18. Tjandrawan, V. (2010), *The role of manganese in the electrowinning of copper and zinc*, western Australia: murdoch university.
19. Wang, F., & et al. (2012), "Extraction and separation of cobalt(II), copper(II) and manganese(II) by Cyanex272, PC-88A and their mixtures", *Separation and Purification Technology*, 93, pp. 8-14.
20. Zhang, W., & et al. (2000), "SO₂/O₂ as an oxidant in hydrometallurgy", *Minerals Engineering*, 13 (13), pp. 1319-p1328.
21. Zhang, W., Cheng, C., & Pranolo, Y. (2010), "Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes", *Hydrometallurgy*, 101 (1), pp. 58-63.