



جدایش انتخابی مس از سرب و قلع به روش استخراج حلالی

مریم کاوسی، اسکندر کشاورز علمداری*، صادق فیروزی

دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۴
بازنگری: ۳۱ شهریور ۱۳۹۴
پذیرش: ۱۶ فروردین ۱۳۹۵
ارائه آنلاین: ۱۳۵ اردیبهشت ۱۳۹۵

کلمات کلیدی:

ضایعات الکترونیکی
اسیدفلوئوروبوریک
LIX984N
استخراج حلالی
بازیافت

چکیده: خاصیت هدایت الکتریکی بالای فلزاتی مانند طلا، نقره و پلاتین سبب کاربرد آن‌ها در تجهیزات الکترونیکی شده است. علاوه بر این فلزات، مقدار قابل توجهی مس، قلع و سرب به‌عنوان اتصالات و ثابت کننده قطعات الکترونیکی بر روی تخته مدار استفاده شده است. پیشرفت تکنولوژی سبب ایجاد حجم زیادی ضایعات الکترونیکی در جهان می‌شود. با توجه به تناژ این ضایعات و درصد بالای مس و آلیاژ لجم موجود در آن، بازیابی این فلزات از دیدگاه اقتصادی و به‌عنوان پیش‌نیاز برای حذف فلزات گران‌بها اهمیت دارد. در این مقاله، جداسازی مس از قلع و سرب از محلول لیچینگ قراضه‌های الکترونیکی به روش استخراج حلالی بررسی شده است. اسید فلوئوروبوریک و LIX984N بترتیب به‌عنوان عامل لیچینگ و حلال آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تاثیر عوامل مهم مانند درصد فاز آلی، pH و دما مطالعه شده و نتایج آن آورده شده است. نتایج نشان می‌دهند که امکان بازیابی گزینشی ۹۹/۹۹ درصد مس از محلول لیچینگ اسیدفلوئوروبوریک این ضایعات توسط استخراج کننده LIX984N (۲۰ درصد حجمی) در pH تعادلی ۳ وجود دارد.

۱- مقدمه

در سراسر جهان پسماندهای الکتریکی و الکترونیکی با سرعت چشمگیری از سایر پسماندها تولید می‌شوند [۱]. از این رو، مدیریت پسماند الکترونیکی برای بازیابی مولفه‌های باارزش و عملکرد مناسب در برخورد با مولفه‌های سمی و خطرناک موجود در قراضه‌ها بسیار اهمیت دارد [۲]. برخلاف مزایای بازیابی قراضه‌های الکترونیکی، نرخ بازیابی این ضایعات به نسبت پایین است. مدارهای چاپی پرکاربردترین قسمت قطعات الکترونیکی هستند که شامل مقادیر زیادی از فلزات پرکاربرد هستند. فیبرهای مدار چاپی شامل مقادیر زیادی مواد خطرناک مانند سرب، قلع و کادمیوم به‌همراه فلزات با ارزش و گران‌بها مانند نقره، طلا و مس هستند. مس بیشترین درصد این فیبرها را شامل می‌شود. حذف هیدرومتالورژیکی^۱ از روش‌هایی است که برای بازیابی فلزات از پسماندهای الکترونیکی به صورت موفقیت‌آمیزی عمل کرده است. استخراج حلالی مهم‌ترین روش جداسازی از محلول‌های آبی است. عوامل لیچینگ متعددی مانند اسید نیتریک [۳]، اسید کلریدریک [۴] و اسید سولفوریک [۵] برای لیچینگ پسماندهای الکترونیکی و الکتریکی بکار رفته است. اما باید توجه داشت که اگرچه اسید سولفوریک بسیار ارزان است، اما خاصیت گزینشی کمی دارد [۵]. علاوه بر این، در این نوع محلول سرب به‌صورت سولفات سرب رسوب می‌کند و عملاً امکان بازیابی سرب از دست می‌رود. در صورت استفاده از محلول اسید کلریدریک امکان تشکیل رسوبات

PbCl₂ وجود دارد. همچنین، مقداری مس به‌صورت CuCl_{n-2} از دست می‌رود و بر بازیابی مس اثر منفی می‌گذارد. در محلول اسیدنیتریک، بسیاری از ناخالصی‌ها مانند نقره وجود دارد [۶]. از اسید فلوئوروبوریک به‌عنوان یک عامل لیچینگ گزینشی برای حل قلع و سرب موجود در پسماند الکترونیکی استفاده شده است [۷]. همچنین، فرم فلوئوبوراتی عناصر بیشتر از فرم سولفاتی، سولفیدی و کلریدی آن‌ها است و احتمال کنترل بهتر ناخالصی‌ها با این محیط اسیدی بیشتر می‌شود.

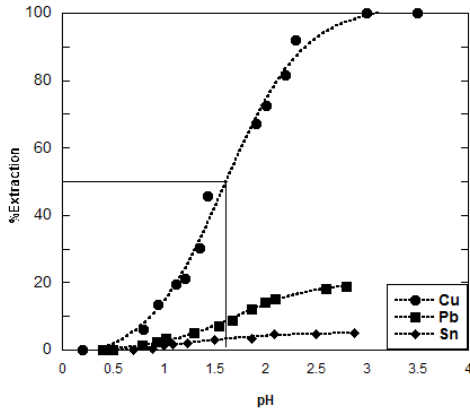
بازیابی مس از روش استخراج حلالی با انواع متعددی از استخراج کننده‌ها مانند LIX860، LIX6022، LIX84، LIX64، و LIX984N مطالعه شده است [۸]. LIX984N برای استخراج مس از محلول کلریدی، نتایج بهتری از خود ارائه داده است [۸]. اما تاکنون برای بازیابی مس از محلول لیچینگ اسیدفلوئوروبوریک توسط این استخراج کننده گزارشی داده نشده است. در این پژوهش، بازیابی مس از پسماند الکترونیکی با لیچینگ اسید فلوئوروبوریک و استخراج انتخابی مس توسط LIX984N رقیق شده در کروزن^۲ بررسی شده است.

۲- روش کار

برای تهیهی حلال آلی بکار رفته از LIX984 که توسط مس سرچشمه از شرکت آکورگا خریداری شده بود، استفاده شد. این حلال توسط رقیق کننده کروزن به غلظت مناسب رسانیده شد.

*نویسنده عهده‌دار مکاتبات: alamdari@aut.ac.ir

در مورد فلز سرب نیز دیده می‌شود، اما سرب در pH های بالاتر تشکیل رسوب می‌دهد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، استخراج فلز قلع بسیار ناچیز است. بدین طریق، می‌توان به این نتیجه رسید که فاز آلی لیکس N984 برای استخراج قلع مناسب نیست. با توجه به شکل ۱، pH_{0.5} برای مس ۱/۶۲ بدست آمد.

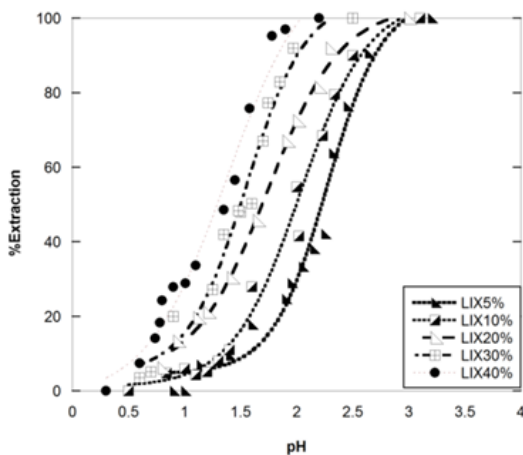


شکل ۱: درصد استخراج فلز مس، قلع و سرب برحسب pH از محلول اسید فلوئوروبوریک در دمای ۲۵ °C توسط LIX984N ۲۰ درصد

Fig. 1. Effect of pH on extraction of copper, lead and tin from HBF₄ aqueous media by different concentration of LIX 984N diluted in kerosene at T= 25° C

۳-۲- تأثیر غلظت استخراج کننده

در ادامه، آزمایش استخراج حلالی توسط حلال آلی با غلظت ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد در دمای ۲۵ °C انجام شد. نتایج بررسی‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: درصد استخراج مس برحسب pH در غلظت های مختلف استخراج کننده LIX984N در دمای محیط

Fig. 2. The percentage of extraction of copper against pH at different concentrations of extractant at ambient temperature

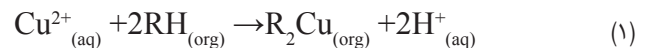
مس، سرب و قلع خالص توسط اسید فلوئوروبوریک و آب اکسیژنه حل شدند و پس از آن با حرارت دادن، آب اکسیژنه اضافی از محصولات حذف شده و فلوئوبورات مس، سرب و قلع به صورت استوک تهیه می‌شود. محلول آبی مورد نیاز برای تحقیق با رقیق کردن نمک فلوئوبورات مس، فلوئوبورات سرب و فلوئوبورات قلع در آب دو بار تقطیر بدست آمد. مقادیر بیشتری از نسبت استوکیومتری واکنش دهنده‌ها در واکنش شرکت داده می‌شود تا اسید اضافی باقی نماند. pH فاز آبی با افزودن اسید فلوئورو بوریک و محلول آمونیاک ۲۵% (مجللی) تنظیم شد.

از pH متر مدل Mettler Toledo S20 ساخت شرکت متلر تولدو و دستگاه جذب اتمی مدل واربان AA240 بترتیب برای اندازه‌گیری pH و غلظت عناصر استفاده شد. محلول مصنوعی لیچ با انحلال نمک فلوئوبورات عناصر مس، سرب و قلع در آب مقطر بدست آمد. آزمایشها در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل حجم برابری از محلول آبی و آلی (۲۰ میلی‌لیتر) انجام شد. برای رسیدن به تعادل، زمان تماس ۳۰ دقیقه برای مخلوط شدن کافی بود. پس از آن، مخلوط به یک قیف جداسازی ۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد تا دولایه آلی و آبی بطور کامل از هم جدا شوند. pH فاز آبی اندازه‌گیری شد و غلظت فلز در محلول آبی با جذب اتمی گزارش شد.

۳- نتایج

۳-۱- اثر pH بر استخراج مس، قلع و سرب

بطور کلی استخراج فلزات با استخراج کننده‌ی اسیدی در فرم دایمری با تعویض یون H⁺ انجام می‌شود، از این رو pH سیستم استخراج به شدت بر استخراج فلزات تاثیرگذار است. بنابراین، pH باید در فرآیند استخراج کنترل شود تا بازبایی به حداکثر مقدار خود برسد. استخراج مس توسط حلال آلی بصورت زیر انجام می‌شود:

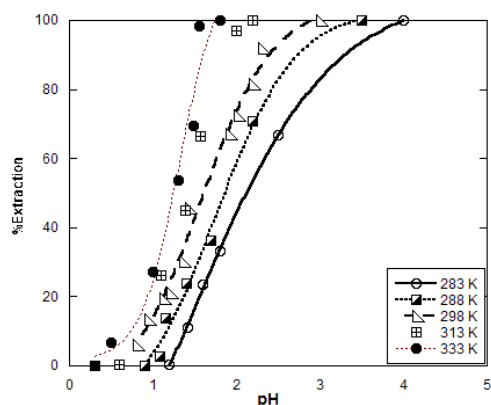


زمانی که محلول لیچ شامل مس با فاز آلی تماس مییابد، استخراج مس طبق واکنش بالا اتفاق می‌افتد. استخراج کننده پروتون‌های خود را آزاد کرده و با مس به تعادل می‌رساند، در نتیجه مقدار مس در محلول آبی کاهش یافته، سطح اسید افزایش مییابد و مس به فاز آلی در قالب کمپلکس مس/استخراج کننده انتقال مییابد. تاثیر pH تعادلی بر استخراج مس، قلع و سرب با بکاربردن لیکس ۲۰% حجمی انجام شد و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.

مطابق واکنش ۱ و اصل لوشاتالیه هر اندازه pH بیشتر شود یا به تعبیری غلظت H⁺ کاهش یابد، واکنش به سمت راست پیش رفته و درصد استخراج بیشتر می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، درصد استخراج مس با افزایش pH بالا رفته و درصد استخراج در pH تعادلی ۳ تقریباً به ۱۰۰% می‌رسد. درحالی‌که، حداکثر مقدار سرب استخراج شده در این pH ۱۸ درصد است. اگرچه روند افزایشی درصد استخراج با افزایش pH

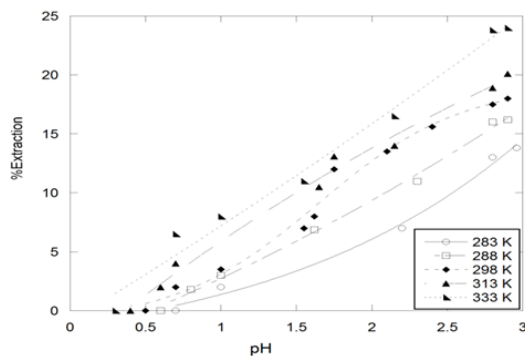
۳-۳- تأثیر دما بر استخراج مس، سرب و قلع

دما یکی از مهم‌ترین متغیرهایی است که در برخی از موارد تأثیر چشمگیری بر روی استخراج فلزات دارد. بنابراین استخراج فلزات مس، سرب و قلع در دماهای ۱۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴ تغییرات درصد استخراج مس برحسب pH در دماهای مختلف نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما نمودار استخراج مس به سمت چپ منتقل می‌شود. با توجه به شکل، می‌توان نتیجه گرفت که واکنش استخراج مس گرماگیر است. نتیجه‌ی مشابهی را می‌توان بر اساس شکل ۵ برای فلز سرب، منتهی با روند افزایشی کمتری مشاهده کرد. بر اساس نتایجی که در شکل ۶ نشان داده شده است، استخراج قلع با افزایش دما تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند و مقادیر استخراج قلع بسیار ناچیز است. بنابراین در کل می‌توان نتیجه گرفت که استخراج فلزات مس و سرب فرایندی گرماگیر می‌باشد.



شکل ۴: نمودار درصد استخراج مس بر حسب pH در دماهای مختلف برای حلال آلی توسط LIX984N ۲۰ درصد

Fig. 4. The extraction of copper against pH from HBF_4 aqueous media at different by LIX 984N 20%



شکل ۵: نمودار درصد استخراج سرب بر حسب pH در دماهای مختلف توسط LIX984N ۲۰ درصد

Fig. 5. The extraction of lead against pH from HBF_4 aqueous media at different temperatures by LIX 984N 20%

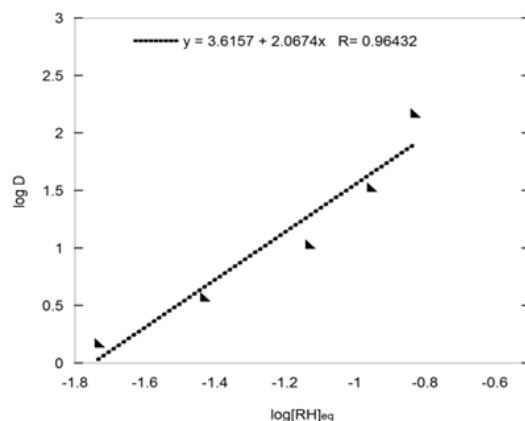
همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش غلظت استخراج‌کننده، نمودار درصد استخراج برحسب pH به سمت چپ منتقل می‌شود و درصد استخراج بالاتر در pH پایین‌تر به دست می‌آید.

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین انتخاب‌پذیری یک حلال $\text{pH}_{0.5}$ است. این پارامتر بیانگر مقدار pH ای است که در آن ۵۰ درصد از فلز استخراج می‌شود. در جدول ۱ روش تحلیل شیب یکی از دقیق‌ترین روش‌ها برای محاسبه عدد استخراج مس توسط حلال آلی است. در این روش با رسم منحنی تغییرات $\log D$ برحسب غلظت حلال آلی در مقیاس لگاریتمی در pH ثابت، شیب تغییرات که بیانگر عدد استخراج است بدست می‌آید. در شکل ۳ منحنی تغییرات $\log D$ برحسب $\log[\text{lix}]$ در pH ثابت ۲/۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود شیب منحنی تغییرات $\log D$ برحسب $\log[\text{lix}]$ برابر ۲ است. این عدد بیانگر این است که در شکل‌گیری ترکیب استخراج شده فقط دو مولکول از حلال آلی به‌ازای هر یون مس در واکنش استخراج مداخله می‌کنند.

جدول ۱: $\text{pH}_{0.5}$ برای استخراج‌کننده LIX984N با غلظت‌های متفاوت

Table 1. $\text{pH}_{0.5}$ for LIX 984N at different concentrations

$\text{pH}_{0.5}$	غلظت استخراج‌کننده
۲/۳	LIX5%
۲	LIX10%
۱/۶۲	LIX20%
۱/۴	LIX30%
۱/۲۴	LIX40%



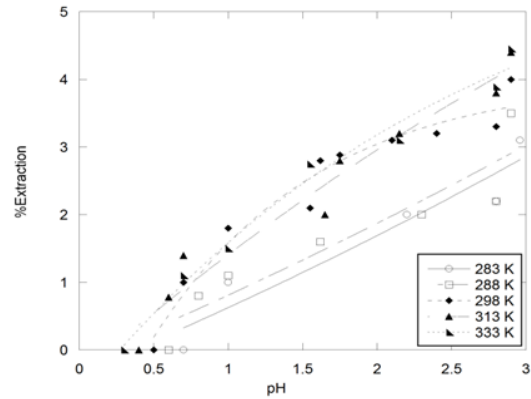
شکل ۳: تغییرات $\log D$ برحسب $\log[\text{RH}]$ برای استخراج مس از محلول اسید فلوئوبوریک در $\text{pH}=2/3$ و دمای محیط

Fig. 4. Variation of $\log D$ versus $\log [\text{Extractant}]$ for the extraction of copper from HBF_4 aqueous media at $\text{pH}=2.3$ and $T=25^\circ \text{C}$

است. علاوه بر این، استخراج قلع حتی با افزایش دما نیز بسیار ناچیز است و افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر میزان استخراج قلع ندارد. بنابراین با کنترل شرایط آزمایشگاهی می‌توان درصد استخراج گزینشی مس را به ۱۰۰٪ رساند.

مراجع

- [1] M. Jha, J.-C. Lee, A review on the status of WEEE recycling in Korea, *Journal of Metallurgy and Materials Science*, 48(3) (2006) 117-127.
- [2] M. Bertram, T. Graedel, H. Rechberger, S. Spatari, The contemporary European copper cycle: waste management subsystem, *Ecological Economics*, 42(1) (2002) 43-57.
- [3] C.-H. Lee, C.-T. Chang, K.-S. Fan, T.-C. Chang, An overview of recycling and treatment of scrap computers, *Journal of hazardous materials*, 114(1) (2004) 93-100.
- [4] T. Oishi, K. Koyama, H. Konishi, M. Tanaka, J.-C. Lee, Influence of ammonium salt on electrowinning of copper from ammoniacal alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 53(1) (2007) 127-132.
- [5] J. Lu, D. Dreisinger, Solvent extraction of copper from chloride solution I: Extraction isotherms, *Hydrometallurgy*, 137 (2013) 13-17.
- [6] F. Veglio, R. Quaresima, P. Fornari, S. Ubaldini, Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, *Waste Management*, 23(3) (2003) 245-252.
- [7] N. Spyrellis, Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition, *Global NEST Journal*, 11(2) (2009) 241-247.
- [8] R. Gibson, D. Fray, J. Sunderland, I. Dalrymple, Recovery of solder and electronic components from printed circuit boards, in: *Electrochem. Soc., Proc*, 2003, pp. 346-354.
- [9] Z. Lazarova, M. Lazarova, Solvent extraction of copper from nitrate media with chelating LIX-reagents: comparative equilibrium study, *Solvent extraction and ion exchange*, 23(5) (2005) 695-711.



شکل ۶: نمودار درصد استخراج قلع بر حسب pH در دماهای مختلف توسط LIX984N ۲۰ درصد

Fig. 6. The extraction of tin against pH from HBF_4 aqueous media at different temperatures by LIX 984N 20%

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پارامترهای مختلفی برای استخراج مس از یک محیط اسیدی، مانند pH، غلظت فاز آلی و دما بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که LIX984N استخراج‌کننده‌ی مناسبی برای سرب و قلع نیست و این موضوع سبب حذف گزینشی مس از محلول لیچینگ پسماندهای الکترونیکی می‌شود. با در نظر گرفتن هزینه و بازدهی بالا برای استخراج مس، نتایج نشان می‌دهند که بهتر است از استخراج‌کننده‌ی LIX984N ۲۰٪ رقیق شده در کروزن استفاده شود. درصد استخراج مس در سیستم LIX984N با افزایش pH افزایش می‌یابد و این روند افزایشی برای درصدهای مختلفی از استخراج‌کننده نیز دیده شد. درصد استخراج سرب در سیستم LIX984N با افزایش pH افزایش می‌یابد؛ اما سرب در pHهای بالا رسوب می‌کند و در عمل امکان استخراج آن در pH بیش از ۳ از محیط اسید فلوتوروبوریکی توسط LIX984N وجود ندارد. با انجام آزمایش مربوطه در دماهای مختلف، این نتیجه گرفته شد که استخراج مس گرماگیر است و با افزایش دما، درصد استخراج بیشتر می‌شود. همچنین استخراج سرب نیز گرماگیر است، اما روند تغییرات کمتری نسبت به مس دارد و حتی با افزایش دما تا دماهای بالاتر درصد استخراج سرب بسیار کم

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

M. Kavousi, E. Keshavarz Alamdari, S. Firoozi, "Selective Recovery of copper from Lead and tin by solvent Extraction of method", *Amirkabir J. Civil Eng.*, 49(3) (2017) 577-580.

DOI: 10.22060/ceej.2016.618

