

URAREN POLUZIOA. I. METALEN BERRESKURATZEAN ERAUZKETA-PROZESUAREN OINARRI FISIKO-KIMIKOAK

J.A.IRABIEN, P.M.ZUAZO* eta M.J.ORTIZ

Kimika Teknikoko Departamentua. Zientzi Fakultatea. Euskal Herriko Unibertsitatea,
P.K.644, Bilbo.

* Industri Inginerutza Teknikorako Unibertsitate-Eskola, Donostia.

SUMMARY

In this work the relevance of the recovery of metals by solvent extraction has been underlined as a method of pollution control of lean ores and wastes. The basis of the kinetic study of the whole extraction process have been discussed, showing the relative importance of interfacial diffusion and chemical reactions in determining the overall kinetics of liquid-liquid extraction. The different criteria employed in the establishment of the control regime are reviewed. Finally the equations of the main models are developed.

SARRERA

Uretan dauden poluitzaileen klasifikazio batek, bi talde desberdinetan banatzen ditu poluitzaileak: parametro fisikoak, hauek, solidoak, kolorea, hatsa, bitsa, konduktibitate elektrikoa, azidotasan edo pH-a tenperatura eta erradioaktibitatea, eta parametro kimikoak, organikoak edoeta ez-organikoak izan daitezkeelarik. Poluitzaile ez-organikoetan hiru mota desberdin aurki dezakegu ere:

anioiak, zeintzuk, karbonatoak, nitratoak, kloruroak, sulfatoak, silikatoak, e.a. izan bait daitezke, katioiak, zeintzuk, kaltzioa, sodioa, magnesioa eta potasioa batez ere bait dira, eta hirugarrenean metalak.

Poluitzaile ez-organikoen artean, metalak toxikoenak dira; kasu bakoi-tzaren toxizitate-mailak aktibitate desberdinetan ezarri dira (1)

Burdina aktibitate industrialetatik eta meatzetatik datorrena, soilik

kontzentrazio altuetan dagoen kasuetan poluitzaile toxiko bihurtzen da. magnesioa, burdinarekin batera agertzen ohi da, bere toxizitate-maila burdinarena baino handiagoa izanik; kobreak toxizitate berdintsua dauka, bere sulfatoak aktibitate bakterizida edukiz; nikelak, aurrekoek baino toxizitate handiagoa daukana, zink eta kobreakin batera agertzen ohi da; kromoak balentzia baxua daukanean (kromikoa) ez du toxizitaterik erakusten, baina balentzia altuetan (kromatoa) kontrakoa gertatzen da, nitrifikazioa galeraziz; berunak, industria eta meatzetatik datorrena, intoxikazio tipikoak sortzen ditu; merkurioak, poluzio-episodio batzuk sortu du, espezie batzutan (maila trofikoan) metatzeagatik; kadmioak, galvanoplastitik datorrena, oso toxizitate handia dauka; selenioa eta artsenikoa, nekazaritza-, industri- eta meatzetatik datozenak, kontzentrazio (kantitate/eguna) permitigarrietan aurkitzen dira. Metalen hidroxidoen eta gatzen disolbaezintasunak hondar-uretan beraien egozpena faboratzen du.

Hondar-uretako isuriaren azterketa sakona, uraren poluzioaren estudioetan oso etapa garrantzitsua da, urak kanpora isuri baino lehenago beraien tratamendua ebalua dádin.

Orokorki, hondar-urek materia organiko biodegradagarria daukate, BOD parametroaren bidez adieraz daitekeelarik, konposatu organiko eta ez-organiko oxidagarriak, COD parametroz neur daitezkeenak eta aktibitate industrialetatik datozen poluitzaile organiko ez ez-organiko espezi-fiko batzu.

Eckenfelder-en testuan (2) aipatzen denez, oinarritzko operazio batzu hondar-uren tratamenduari aplikatu zaizkio, hiru etapa desberdinak osotuz: tratamendu primarioak, sekundarioak eta tertziarioak.

Lan honetan historikoki uren arazketarako erabili ez den operazioa, baina azken urteotan metalak dauzkaten uren tratamendurako oso egokia bihurtu dena, aztertuko da. Problematika honek, Euskadin oso garrantzi handia dauka, batez ere metalurgian, burdinezko eta ez-burdinezko instalazio industrialetan.

Aipatutako arrazoiengatik lan honetan hondar-uretan dauden metalen berreskuratzeari likido-likido erauzketa-prozesuaren aplikazioa aztertzen da, erauzketa-prozesuaren analisi eta modelatzearen ikuspuntutik.

M E T A L E N ERAUZKETA-PROZESUAREN FUNTSEZKO TEORIAK

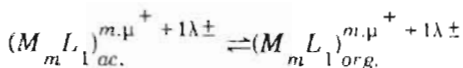
Metalen erauzketa-prozesua, fase akuoso batetik fase organiko batera metal baten $M^{\mu+}$, transferentzia da:



Baina normalean, metalaren transferentzia ez da egiten metalaren forma askez, baizik eta hestekatzaile batekin (karga eduki dezakeena, L) gertatzen den konplexaziozko erreakzio baten bidez:



eta forma honetan metala fase organikora transferitzen da:



Prozesu totalaren mugak bi mota desberdinekoak izan daitezke: alde batetik, metala eta bere konplexuaren artean formatzen den orekaren ezaugarriak eta beste aldetik aspektu zinetikoak, zeintzu konplexaziozko prozesuarenak edo eta faseen arteko transferentziarenak izan baitaitezke.

Orekaren ezaugarriak

Faseen arteko orekaren ikuspuntutik, metal edo bere konplexuaren aktibitatea desberdina izan behar dela bi faseetan ondoriozta daiteke.

$$a^{ac.} = (M_m L_l)^{m,\mu^+ + 1\lambda^\pm} = a^{org.} (M_m L_l)^{m,\mu^+ + 1\lambda^\pm}$$

ondoko legea ezarriz (3):

$$k = \frac{Y_M^{ac}}{Y_M^{org}} = \frac{C_M^{org}}{C_M^{ac}}$$

k, faseen arteko espeziaren banaketa-koefizientea izanik.

Oreka kimikoak, disoluzioan dauden espezieak jasotzen ditu, hau da, metalari batzen zaizkion hestekatzailearen mol-kopurua, konplexua formatzeko behar den hestekatzaile-kopurua adieraziz.

Gai honi buruz, bibliografia ugari agertu da, hala nola, L.A. Ajawin ek eta Ig-ek (4,5), sulfatoaren disoluzio akuosotan eta azido di(2-etilhexil)fos-

forikoa, disolbatzaile organiko batez (n-heptanoa) erabiliz, zinkaren erauzketaren oreka eta zinetika ikertzen dutenak; Perez de Ortiz-ek eta Ig-ek (6) hidroxioximak erabiliz, kobreakaren erauzketarako eredu zinetikoa, erreazio kimikoari eta materi transferentziari dagozkien parametroak sartuz, bilakatzen dutenak; Hughes-ek eta Rod-ek (7,8) fase akuoso batetik eta azido organiko bat erabiliz metal dibalenteen erauzpenerako, pelikula bikoitzean datzan eredu bat bilakatzen dutenak e.a.

Honela, erauzketa-prozesuak daukan garrantzia hondar-uretan dauden metalen berreskurapenerako argi ikus daiteke.

Aspektu zinetikoak

Fase akuoso batean dauden metalen eta disolbatzaile organiko bat erabiliz egiten den erauzketa-prozesuaren zinetika globalak erreazio-kimikoaz eta espezie-difusioaren zinetikaz dependatzen du. Erauzketa-prozesuan, amaierako produktuen egoera eta hasierakoena zeharo desberdinak direnez gero, prozesuaren bitartean lotura kimikoen formazioa eta etendura batzuk gertatu behar dira. Honen ondorioz, mekanismo globalaren etapa bat, fase berean gertatuz (erreazio homogeneoa) edo likido-likido tarteko fasean gertatuz (erreazio heterogeneoa) nahiko astirotsua denean, honek erauzketa-abiadura totalen eragina edukiko du. Honetaz gain, espezie kimikoak faseen artean transferitzen direnez, fase batetik tarteko faserako materia-transferentzia kontutan hartu behar den beste faktore bat da, kasu honetan difusio-prozesua erauz-

keta-prozesu globalean etapa mugatzailea izan daitekeelarik. Baina, kasu praktikoetan, bi faseen barnean irabiatze gogorra dagoenez gero, difusio-prozesua inter fasearen inguruetan dagoen zona batean kokatzen da. Honegatik, bi geruza likido geldikorrek, bata fase akuosoan eta bigarrena fase organikoan difusio-prozesua kontrolatzen dute. Geruza geldikor hauen lodierak, erauzgailuaren barnean dauden ezaugarri hidrodinamikoek dependatzen du. Soilik, ezaugarri hidrodinamikoek, geruzaren lodiera zero den suposatzea permititzen duten kasuetan difusioak ez du eraginik erauzketa-prozesuaren abiaduran.

Beste aldetik erreakzio kimikoa arintsua den kasuetan, aurreko difusio-pelikuletan (geruza geldikorrek) gertatzen diren fenomenoek erauzketa-abiadura kontrolatzen dute; kasu honetan erauzketa "erregimen difusionalean" gertatzen dela esaten da. Bigarren kasuan, difusio-fenomenoak instantekoak kontsidera daitezkeenean, erreakzio kimikoz konparatuz, erauzketa "erregimen zinetikoan" gertatzen da. Kasu honetan dauden espezie kimikoen erreakzio-abiadura ezagutu behar da, erauzketaren zinetika deskriba dadin. Hemen erauzketaren zinetika, zinetika kimikoa bezala azter daiteke. Baina, kasu praktiko gehienetan aurreko bi puntako fenomenoak bereiztea oso zaila da. Nahiz eta kriterio batzuk proposatuak izan (9-12), beraien aplikazioa oso konplexua da, zalan-tzagarritasun batzu sorterez.

Estudio esperimental batzuetan bi kasuen nahaste bat gertatzen da. Kasu honetan erauzketa-zinetika

aztertzeko, difusioa eta zinetika kimikoa deskribatzen duten ekuazio diferentzialak batera erabaki behar dira.

"Nahaste erregimena" materi-transferentzia eta erreakzio kimiko astirotsua daukan kasu bat bezala deskriba daiteke. Hemen difusioaren abiadura eta erreakzio kimikoaren abiadura ezin dira mesprezatu.

Beste aldetik, kontutan hartu behar da, oso zaila dela erauzketa-erregimena zehaztea erauzketa-abiadura konposizio kimikoz edo eta kontzentrazioa denboraz koerlazionatzen duten datu esperimentalekin.

Erauzketa-erregimena zehazteko bilakatutako irizpidek (13)

Hiru dira bilakatu diren irizpide inportanteenak:

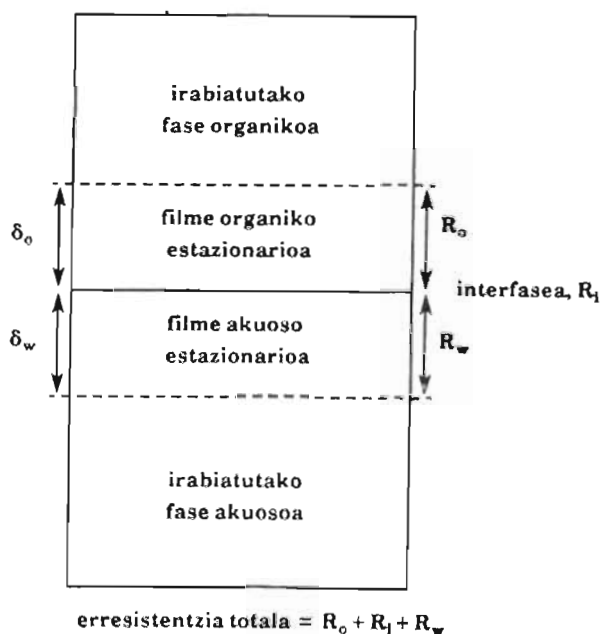
1. Estrakzio-abiaduraren bi faseetako irabiatzean dependentsia
2. Bero-transmisioaren eta materi transferentziaren koefizienteen konparaketa.
3. Aktibazio-energiaren ebaluazioa.

Halere, 2. eta 3. irizpidek oso gutxi erabili izan dira erregimena zehazteko. 2. irizpidearen arábera, bi koefizienteek faseen irabiatze-abiaduraz dependentsia berdina daukatenean, erauzketa-erregimen difusionala gertatzen da. Metodo honen zailtasun nagusiak hauexek dira: lehen eta behin bero-transmisioaren koefizienteen neurketak oso zailak direla eta bigarrenean sistema multi-komponente batzutan oso zaila dela interesatzen zaizkigun espezieen B.T. koefizienteak beste espezie kimikoetatikoak bereiztea. Zailtasun berdinak aplika dakizkioke 3. irizpideari

Kasu batzutan ere, erauzketan gertatzen diren prozesu kimikoek eta prozesu difusionalek aktibazio-energia berdina daukate.

Orduan, 1. irizpidea gehien erabili dena da, ikertzailerik batzuek aditzera eman dutenez. Orokorki, prozesu bat erregimen difusionalean bilakatzen denean erauzketa-abiadura, irabiatze-abiaduraren arabera handitzen da (2. irudia, M zona). Beste aldetik estrakzio-abiadurak irabiatzean de-

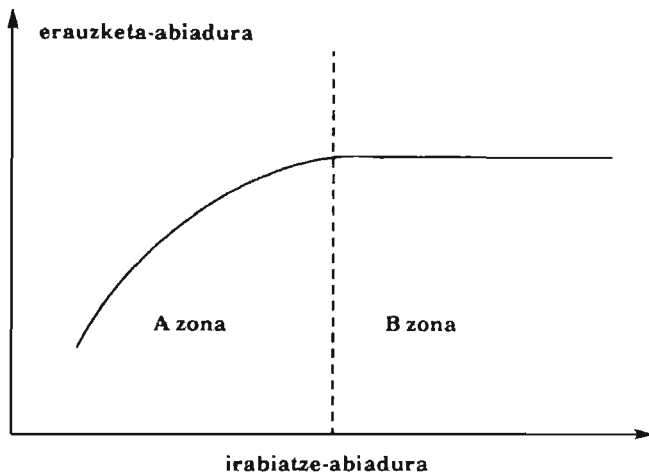
pendatzen ez duenean erregimen zinetikoan dagoela ondoriozta daiteke (2. irudia, B zona). Irizpide honen oinarria hauxe da, irabiatze-abiaduraren gehikuntzak difusio-pelikulen lodiera gutxitzen du (1. irudia). Honegatik, erauzketa-abiadura gehitzen da prozesua difusioz kontrolaturik badago. Pelikulen lodiera 0-raino gutxitzen denean, soilik erreazio kimikoa kontrola dakioke erauzketa-abiadurari, eta honegatik honek ez du dependatzen irabiatze-abiaduraz.



1. irudia: Bi fase likidoen sistemaren eskema.

Aurreko irizpidea, irabiatze gogorra daukaten erreaktore batzuei eta inter-fasearen area konstante daukaten irabiatutako zelula batzuei aplikatu zaie. Baina bi kasuetan irizpideak oker batzu ondoriozta ditzake. Irabiatutako zeluletan, nahiz

eta A zonan erregimen difusionala kontrolatzen dela ondorioztatuta, kontrakoa ez da gertatzen B onarako. Berta liteke ere, irabiatze-abiadura handitzerakoan, pelikulen lodiera ez zela gehiagorik gutxituko. Efektu honek erregimen zinetikoa simula



2. irudia: Erauzketaren abiadura vs. irabiatze-abiadura.

dezake.

Irabiatze gogorra daukaten errektoreetan zalantza batzuk sor daitezke 3. irizpidea erabiltzerakoan. Interfasearen area totala ez bada kontutan hartzen erauzketa-abiaduraren ebaluzioan, erauzketa-abiadura gehi daiteke abiatze-abiaduraren arabera, sistema erregimen zinetikoan dagoenean erreazio kimiko interfase baten kausaz. A zonaren gehipenak ez du adierazten difusio-pelikula lodiararen gutxipena, baizik eta fase dispartsoaren tanta-kopuruaren handipena.

Beste aldetik, B zonaren tramo leunak ez du baieztatzen estrakzioa erregimen zinetikoan gertatzen dela. Abiatze-abiadura altua denean, nahiz eta fase dispartsoan dagoen tantazentakia konstante mantendu, formazio abiadura eta koalestzentziarena berdinak direnez gero, tanten barnean barneko zirkulazioa eta nahaste pobrea ager daitezke: kasu

honetan zona leun batek, erregimen difusionala simula dezake ere.

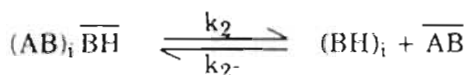
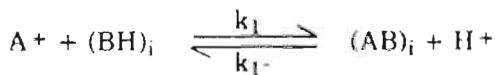
ERREGIMEN ZINETIKOARI DAGOZKION EREDUAK

Difusioz kontrolaturiko interfasearen erreazioa

Honelako kasuetan gertatzen den mekanismoa ondoko bi etapen bidez deskriba daiteke:

- Interfasean absorbatutako disolbatzailearen molekulen eta metalaren arteko interfaseko konplexu baten formazioa.
- Interfase-konplexuaren transferentzia interfasetik fase organikoraino eta geratzen diren hutsetan konplexuaren ordezkapena disolbatzailearen molekulez.

Erabiltzen diren ekuazioak hauek dira:



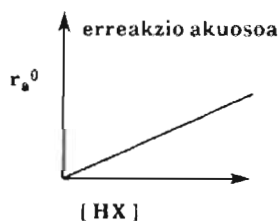
$$r_i^0 = \frac{k_1' [A^+][\overline{BH}]}{[H^+][k_2 - /k_2][\overline{BH}]} (Q/V)$$

$$k_1' = k_1 [(BH)_i]$$

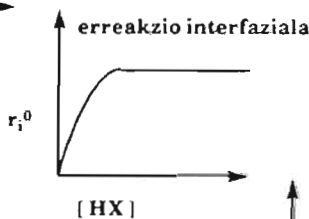
A^+ , metalaren katioia izanik, BH erauzketarako erabilitako disolbatzailea, i , interfasean absorbatutako espezieak eta marrak, fase organikoan dauden espezieak adierazten dituzte, r_i^0 erauzketa-hasierako abiadura eta (Q/V) area interfazialaren eta fase akuosoko bolumenaren arteko erlazioa delarik.

Fluxu interfazialak $J_0 = r_i^0 \cdot x(V/Q)$ daukan dependentsia $[BH]$ eta $[H^+]$ -espeziez 3. irudian erreprestatzen da. Erakutsitako dependentsia, irabiatutako zeluletan egindako esperimendu zinetiko batzutan behatu da.

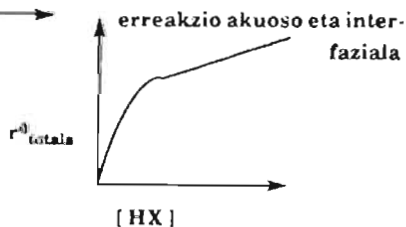
3. irudia: Erauzketaren abiadura vs. disolbatzailearen kontzentrazioa fase akuoso eta interfasearen erreakzioetarako.



(3.a)



(3.b)



(3.c)

3. irudia: Erauzketaren abiadura vs. disolbatzailearen kontzentrazioa fase akuoso eta interfasearen erreakzioetarako.

Erreakzio kimikoz kontrolaturiko prozesua

a) fase akuosoko erregimen zinetikoa

Sistema hau deskribatzen duten ekuazioak hauexek dira:



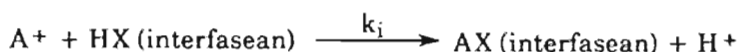
$$r_a^0 = \frac{k_a}{k_p} [A^+][HX]$$

$$k_p = [HX]/[HX]$$

A^+ , metalaren katioia izanik.

b) interfaseren erregimen zinetikoa

Kasu honetako ekuazioak ondo-koak dira:



$$r_i^0 = k_i(Q/V)[A^+][HX]_i = k'(Q/V)[A^+]$$

$$k_i = k_i[HX]_i$$

c) fase akuoso interfasearen erregimen zinetikoa

Erauzketa-abiadura totala r_a^0 eta r_i^0 -ren gehikuntza da:

$$r_{\text{totala}}^0 = r_a^0 + r_i^0 =$$

$$= [A^+] \left[\frac{k_a}{k_p} [HX] + k_i \frac{Q}{V} \right]$$

r_a^0 , r_i^0 eta r_{totala}^0 -k daukaten dependen-tzia $[HX]$ -ean 3.a, 3.b eta 3.c irudietan azaltzen da.

BIBLIOGRAFIA:

1. Reglamentación Técnico-Sanitaria para el Abastecimiento y Control de la Calidad de las Aguas Potables de Consumo Público. Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento, Madrid.
2. Eckenfelder, W.W.; "Industrial Water Pollution Control" McGraw-Hill, 1973.
3. Perry & Chilton, "Chemical Engineers' Handbook", fifth ed. McGraw-Hill, 1973.
4. Ajawin, L.A. eta lg., *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, 62-66, 1983.
5. Ajawin, L.A. eta lg., *Int. Solvent Extr. Cont.*, 1980, Liege.
6. Perez de Ortiz, E.S. eta lg., *CIM Special Volume* **21**, 198-203, 1983.
7. Hughes, M.A. eta Rod, V., *Faraday Discuss Chem. Soc.*, 77 paper, 1984.
8. Hughes, M.A. eta Rod, V., *Hydrometallurgy*, **12**, 267-273, 1984.
9. Hanson, C., "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction", C. Hanson, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1971, chap. 12.
10. Frank-Kamenetskii, D.A., "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", Plenum Press, N. York, 1969.
11. Danesi, P.R. eta lg., *J. Phys. Chem.* **84**, 3582, 1980.
12. Danesi, P.R. and Chiarizia, R., "The Kinetics of Metal Solvent Extraction", CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, CRC Press, **10**(1), 1980.
13. Danesi, P.R., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2**(1), 29-44, 1984.