

铜锌铁溶液萃取分离铜的试验研究

刘述平, 李博, 王昌良, 唐湘平

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 采用国产萃取剂 N902 从铜锌铁多金属矿浸出液中萃取分离 Cu^{2+} , 考察了萃取剂体积浓度、萃取相比、振荡时间、萃取温度对铜萃取率的影响。在试验获得的较佳条件下对 H_2SO_4 含量为 20.18g/L、30.38g/L 的铜锌铁溶液分别进行 3 级逆流萃取, 铜的萃取率分别为 98.65%、96.50%, 铜与锌、铁分离效果良好; 以模拟电积后液为反萃原液进行四级逆流反萃, 铜的反萃率约为 88%, 获得的反萃液可满足铜电积的要求。

关键词: 铜; 锌; 萃取; N902; 反萃

中图分类号: TD925 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2011)06-0016-04

采用“浸出-萃取-电积”工艺从低品位、难选铜矿中提取铜已成为生产金属铜的重要方法之一。世界上每年以该法提取的铜约占全球铜产量的 25%。铜的萃取所用萃取剂主要有 Henkel 公司的 Lix 系列及 Acorga 公司产的 M5640, 以及国产的 BK992 及 N902 萃取剂^[1]。从 Cu^{2+} 含量为 0.1 ~ 8g/L, pH 值 2 ~ 2.5 的浸出液中萃取分离铜的研究^[2-4]较多, 其工业应用也较成熟。但近年来, 随着对铜铅锌多金属矿及高品位硫化铜矿直接浸出铜研究工作的开展, 需要对高铜含量(Cu 15 ~ 50g/L)、高

酸含量(H_2SO_4 10 ~ 70g/L) 溶液中萃取分离铜。候新刚等^[5]以 M5640 为萃取剂对铁铜混合溶液(含 Fe^{3+} 6g/L、 Cu^{2+} 2g/L) 萃取铜进行了研究, 表明水相的 pH 值(或酸度) 对铜的萃取率及铜铁选择性分离效果影响显著。例如, 当水相 pH 值为 1.2 时, 铜的萃取率为 84.2%, 铜铁分离系数为 391; 当水相 pH 值为 0.6 时, 铜的萃取率仅为 43.3%, 铜铁分离系数为 173。可见, 水相的酸度高将显著降低铜的萃取率及铜铁选择性分离系数。俞小花等^[6]对以 M5640 为萃取剂从含 Cu 40g/L、 Zn 100g/L、 H_2SO_4

Experimental Research on Mineral processing of Huadan Oolitic Hematite in Sichuan

WU Xue-hong

(Design and Research Institute of Panzhihua Iron and Steel Group Mining Co., Ltd., Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: Huadan oolitic hematite in Liangshan district is similar with that in Xuanlong. The particle size of oolitic is relatively big while the content of phosphorus is relatively low. The ore of the oolitic hematite is gangue impurity, which is made up of a concentric lamina with interphase or mixed hematite and gangue. The boundary line of hematite and gangue is not clear, belonging to this kind of ore that is easy to break and grind but hard to separate. According to its characteristics, the experimental research on mineral processing of this ore was carried on under the reasonable condition of grinding fineness, adopting the combined technological flowsheet of gravity-magnetic separation. Finally, the iron grade can reach 55.07%, the yield 43.69% and the recovery 66.27%. It provides a new technical basis for the development and utilization of Huadan oolitic hematite.

Key words: Huadan oolitic hematite; Gravity separation; High-intensity magnetic separation

收稿日期: 2011-01-19; 改回日期: 2011-05-16

基金项目: 国土资源大调查项目(No. 1212010816035)

作者简介: 刘述平(1961 -), 男, 研究员, 研究方向为有色冶金、无机化工。

65g/L的溶液中萃取分离铜和锌的研究表明,从该高铜高锌及高酸度的溶液中萃取铜,若要使铜的萃取率达到95%以上,需要不少于11级的逆流萃取。徐建林等^[7]研究了N902萃取剂由铜氨溶液中萃取分离铜,由于所用铜氨溶液为弱碱性溶液,以该溶液为水相进行单级萃取,铜的萃取率平均可达98.06%。朱萍等^[8]研究了N902萃取剂萃取酸性介质中铜的选择性,研究表明在H₂SO₄介质中萃取分离铜的效果较好。铜的萃取率随着水相酸度的升高而迅速降低,铜离子萃取最适宜的酸度为pH=3。当pH值大于3时,溶液开始变得有些浑浊,不利于铜的萃取。

本研究以N902为萃取剂,对H₂SO₄含量为20.18~30.38g/L的铜锌混合液进行了单级萃取试验,进而对铜锌混合溶液进行多级逆流萃取,实现了从该铜锌铁混合溶液中萃取分离铜;对负载有机相进行四级逆流反萃,获得了符合铜电积要求的反萃液。

1 试验原理及方法

1.1 溶液的化学成分

试验所用溶液的主要化学成分见表1。

表1 试验所用溶液的主要化学成分

组成	Cu	Zn	Fe	H ₂ SO ₄
萃原液-1/g·L ⁻¹	38.84	52.38	1.32	30.38
综合浸出液/g·L ⁻¹	30.26	37.74	1.68	20.18

1.2 试验原理及方法

自1979年醛肟萃取剂首次在工业上应用以来,世界上许多铜冶炼厂都使用醛肟萃取剂来萃取铜。N902萃取剂为中国科学院上海有机化学所研制,为琥珀色液体,无可见杂质,密度0.95~0.97g/L,粘度<190CP,闪点>60℃。N902萃取剂为一种类似于M5640的螯合萃取剂,其主要活性成分为2-羟基-5-壬基水杨醛肟,属醛肟类铜萃取剂。

试验中所用的有机相由N902和260#航空煤油按不同的体积比例配制而成。将有机相和含铜溶液(水相)按一定的体积比加入到分液漏斗中,于振荡器中振荡一定时间后静置,分离萃余液与负载有机相,分析萃余液中的铜浓度,计算萃取率。然后确定有关工艺参数,进行多级逆流萃取试验。

2 试验结果与讨论

2.1 萃取剂体积浓度的影响

在室温(25℃±)、萃取相比O/A(有机相/水相)为3,振荡时间5min条件下,进行不同体积浓度N902的有机相萃取。萃取剂体积浓度对铜萃取率的影响见图1。

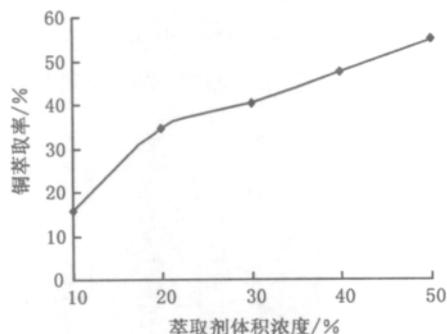


图1 萃取剂体积浓度对铜萃取率的影响

由图1可知,铜的萃取率随着有机相中N902体积浓度的增大而升高。但萃取剂体积浓度大于50%时,有机相与水分相较慢。因此,选择萃取剂体积浓度为40%。

经测定,N902体积浓度为40%的有机相其Cu²⁺饱和容量为18.66g/L,该体积浓度的有机相试验中未出现乳化现象。

2.2 萃取相比的影响

在室温(25℃±)、萃取剂体积浓度40%、振荡时间5min的条件下,进行了萃取相比(O/A)对铜萃取率的影响试验,其结果见图2。

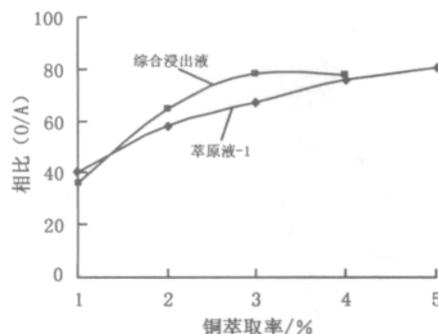


图2 萃取相比对铜萃取率的影响

由图2可见,Cu的萃取率随萃取相比的增大而增加。当相比大于3时,对酸度较低的综合浸出液,Cu的萃取率随相比的增大变化已不明显。因此,对酸度较低(H₂SO₄含量20g/L±)的水相,可选择萃

取相比(O/A)为3;对酸度较高(如H₂SO₄含量30g/L±)的水相,选择萃取相比为4。

水相为综合浸出液,当相比(O/A)为3时,其铜铁分离系数(β_{Fe}^{Cu})为153,铜锌分离系数(β_{Zn}^{Cu})为110。

2.3 振荡时间的影响

在室温、萃取剂体积浓度为40%、萃取相比(O/A)为3的条件下,进行了振荡时间对铜萃取率的影响试验,其结果见图3。

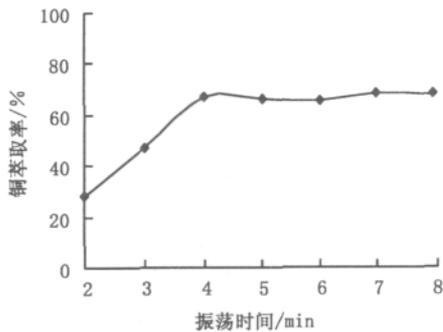


图3 振荡时间对铜萃取率的影响

由图3可知,随着振荡时间的延长,铜的萃取率随之升高,当振荡时间大于4min后,继续增加振荡时间,铜的萃取率变化不大。因此,选择萃取振荡时间为4min。

2.4 萃取温度的影响

在相比(O/A)为4,混合时间为4min的条件下,萃取温度对铜萃取率的影响结果见图4。

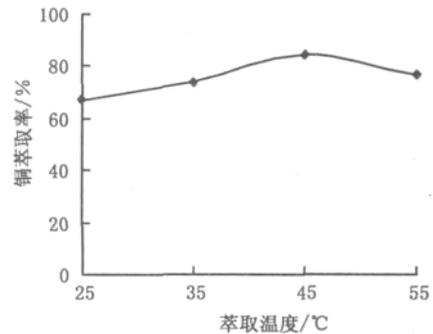


图4 萃取温度对铜萃取率的影响

由图4可知,当萃取温度小于45℃时,随着萃取温度的升高,Cu的萃取率随之升高;当萃取温度高于45℃时,Cu的萃取率有所下降。由于环境温度很少高于40℃,而且温度较高有机相的挥发将增大,从而造成有机相消耗增大。因此,萃取温度以25~40℃为宜。

通过上述条件试验,确定出以N902为萃取剂萃取溶液中Cu的单级萃取条件为:萃取剂体积浓度40%、相比(O/A)3~4、混合时间4min、萃取温度25~40℃。

2.5 多级逆流萃取

为了获得更高的铜萃取率,以满足工业生产的要求,进行了多级逆流萃取试验。

在常温下(26℃)、振荡时间4min、相比(O/A)为3、萃取剂体积浓度为40%的条件下,分别对综合浸出液及萃原液-1进行了多级逆流萃取试验,其结果见表2。

表2 多级逆流萃取试验结果

编号	萃前液成分/g·L ⁻¹				萃取级数	萃余液成分/g·L ⁻¹				萃取率/%		
	Fe	Cu	Zn	H ₂ SO ₄		Fe	Cu	Zn	H ₂ SO ₄	Cu	Zn	Fe
F-逆-1	1.68	30.26	37.74	20.18	3	1.51	0.41	35.84	63.25	98.65	5.03	—
F-逆-2	1.68	30.26	37.74	20.18	2	1.65	1.99	38.97	65.05	93.43	-3.26	1.79
F-逆-3	1.32	38.84	52.38	30.38	3	—	1.36	48.83	78.75	96.50	6.78	—
F-逆-4	1.32	38.84	52.38	30.38	4	—	0.91	49.23	78.93	97.66	6.01	—

由表2可知,对于H₂SO₄含量为20.18g/L的高铜、高锌水相,经过3级逆流萃取,铜的萃取率可达98.65%;对于H₂SO₄含量为30.38g/L的高铜、高锌水相,经过3级逆流萃取,铜的萃取率为96.50%;经过4级逆流萃取,铜的萃取率为97.66%。

为了考察有机相中Zn、Fe是被夹带抑或是呈被萃取的化学结合态,取一定量的负载有机相,向其中

加入等体积的水充分振荡洗涤,结果见表3。

由表3可知,负载有机相经水洗涤后,其中所含的锌96.59%进入了水相,说明有机相中的锌主要是被夹带所致。但铁的洗脱率仅7.14%,这表明萃取剂N902有一定的萃取铁的能力。

2.6 反萃试验结果

2.6.1 单级反萃

表3 多级逆流萃取所得负载有机相洗涤试验结果

类别	Fe	Cu	Zn
洗涤前负载有机相/g · L ⁻¹	0.042	16.70	0.85
洗涤后负载有机相/g · L ⁻¹	0.039	16.45	0.029
洗脱率/%	7.14	1.50	96.59

对 Cu、Fe、Zn 含量分别为 13.20g/L、0.042g/L、0.044g/L 的负载有机相进行了单级反萃条件试验,在试验获得的较佳反萃条件(A/O1.5~2、混合时间 120S、反萃温度 25~35℃)以 H₂SO₄ 含量 240g/L 的硫酸溶液(不含 Cu²⁺)反萃,Cu²⁺ 的反萃率约为 95%;以 H₂SO₄ 含量 240g/L、Cu²⁺ 含量 20g/L 的溶液反萃,铜的反萃率仅约 65%。由此可见,反萃原液含铜不利于铜的反萃。

2.6.2 多级逆流反萃

工业生产中往往使用电积后液为反萃原液。为此,以含 Cu 25.1g/L、H₂SO₄ 249g/L 的模拟电积后液作为反萃原液,进行了多级逆流反萃试验。试验结果表明,以过四级逆流反萃,铜的反萃率可达 88%;反萃液含 Fe 0.024g/L、Zn 0.0042g/L、Cu 33g/L ±,可以满足铜电积的要求。

3 结 论

1. 以 N902 体积浓度为 40% 的有机相从高铜、高锌及较高 H₂SO₄ 含量的溶液中萃取铜,在常温(26℃ ±)、相比、混合时间为 4min 的条件下单级萃取,铜的萃取率约为 67%。

2. 对高铜、高锌及较高 H₂SO₄ 含量的溶液,以

N902 体积浓度为 40% 的有机相经过三级(或四级)逆流萃取,铜的萃取率可达 95% 以上,铜与锌、铁的分离效果较好,可以达到铜与锌、铁有效分离的目的。

3. 以模拟电积后液为反萃原液对负载有机相进行四级逆流反萃,铜的反萃率约为 88%,获得的反萃液可满足铜电积的要求。

4. 研究表明,以 N902 为萃取剂从高铜、高锌及较高硫酸含量的溶液中萃取分离铜是可行的。

参考文献:

- [1] 雷吟春,刘云派,朱传华. 工业用铜萃取剂研制的新进展[J]. 湖南有色金属 2008 (2): 41-45.
- [2] 陈爱良,邱冠周,赵中伟,等. 从含铜铁的生物浸出液中选择性萃取铜的试验研究[J]. 矿冶工程 2008 (3): 76-80.
- [3] 柳建设,葛玉卿,邱冠周,等. 从含铜铁锌的酸性溶液中选择性萃取铜[J]. 湿法冶金 2002 (2): 88-90.
- [4] 刘厚明,吴国振,许素敏,等. 白银含铜废石生化浸出-萃取-电积试验研究[J]. 矿产综合利用 2009 (2): 3-7.
- [5] 候新刚,哈敏,薛彩红. 用溶剂萃取法铜铁分离的研究[J]. 甘肃科技 2008 (4): 37-39.
- [6] 俞小花,谢钢,杨大锦,等. 高铜高锌硫酸溶液中铜的萃取分离[J]. 有色金属 2008 (2): 51-54.
- [7] 徐建林,史光大,钟庆文,等. 从铜氨溶液中萃取分离铜的试验研究[J]. 矿产综合利用 2008 (5): 7-9.
- [8] 朱萍,王正达,袁媛,等. N902 萃取铜的选择性研究[J]. 稀有金属 2006 (4): 484-489.

Study on Extracting Copper from Copper, Zinc and Iron Solution

LIU Shu-ping, LI Bo, WANG Chang-liang, TANG Xiang-ping

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The domestic extractant N902 was adopted to extract Cu²⁺ from the copper, zinc and iron polymetallic leaching solution, investigating the influences of extractant concentration, extraction phase proportion, oscillation time and extraction temperature on the extraction rate of copper. On the relatively good condition 3 stage counter current extraction was carried on for the copper, zinc and iron solution, the content of which was 20.18g/L and 30.38g/L. As a result, the extraction rate of copper was 98.65% and 96.50% respectively, having good separation effects. 4 stage counter current extraction was carried on adopting simulation of electrodepositing solution as reverse extraction liquid, the extraction rate of which is about 88%. The reverse extraction liquid obtained can meet the requirements of copper electrodeposition.

Key words: Copper; Zinc; Extraction; N902; Reverse extraction