乳状液膜技术自铜矿堆浸液中回收铜的试验研究

黄万抚

(江西理工大学 科学技术处，赣州 341000)

摘 要：采用乳状液膜技术进行了自人工模拟堆浸铜溶液和实际堆浸铜溶液中提取铜的研究，在原液含 Cu^{2+} 0.406 g/L，Fe^{3+} 0.558 g/L 时，最佳的液膜组成为内水相 4 mol/L H_2SO_4，Lix984N：煤油 0.10，Spang80：煤油 0.09，γ_{oi}1.0，γ_{ew}1/3，获得铜的提取率大于 97%，铜与铁的分离系数达 1 393 倍，油相回用 5 次对铜提取率无明显影响.

关键词：乳状液；液膜；堆浸；提取铜

中图分类号：TQ028.8 **文献标识码**：A

自堆浸铜溶液中提取铜目前主要采用溶剂萃取法[1]，该工艺具有提取率高，分离效果好、操作简便、三废少等优点. 与传统的铁屑置换工艺相比，经济效益非常显著. 但仍然存在乳化严重、有机物损失量大、生产成本高等问题. 因此，研究成本更低、效率更高，且能够自铜矿堆浸液中回收铜的工艺，仍有重要意义. 乳状液膜技术系模拟生物细胞富集功能的新型分离技术[2]，与溶剂萃取技术相比具有适用范围广、接触相界面面积大、提取速度快、效率高、选择性强、流程短、富集比大、成本低等优点，尤其是能够从低含量的溶液中回收富集金属离子. 本文对乳状液膜技术自人工模拟堆浸铜溶液和实际堆浸铜溶液中提取铜进行了试验研究.

1 乳状液膜提取铜的基本原理

如图 1 在 W/O 型乳状液与外水相的界面 1 上，外水相中的 Cu^{2+} 与流动载体(以 H_2A_2 表示)发生反应：

$$2H_2A_{2有机} + Cu^{2+外} = Cu(HA_2)_{2有机} + 2H^+_{外} \quad (1)$$

式中“有机”代表有机膜相，“外”代表外水相.

生成的络合物 $Cu(HA_2)_2$ 有机进入有机膜相，并向内迁移，至内界面 2 上时，与内水相中的 H_2SO_4 发生反应，释放出 Cu^{2+}：

$$Cu(HA_2)_{2有机} + 2H^+_{内} = Cu^{2+}_{内} + 2H_2A_2 \quad (2)$$

式中“内”代表内水相.

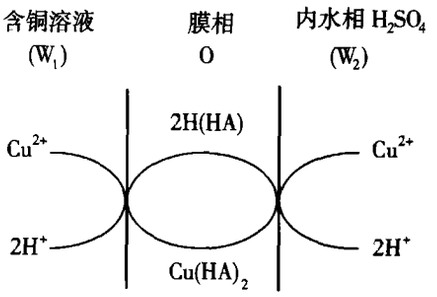


图 1 液膜提取 Cu^{2+} 的传输过程示意图

可见 Cu^{2+} 由外水相输送到了内水相，新生成的 H_2A_2 又由内向外扩散，重复以上过程，使 Cu^{2+} 不断由外水相输送到内水相，与此同时 H^+ 不断由内水相去到外水相，即在整个乳状液膜提取铜的过程中 Cu^{2+} 与 H^+ 逆向运动，故乳状液膜提取铜的机理也称为逆向传输机理.

2 乳状液膜自人工模拟堆浸铜溶液中提取 Cu^{2+} 的试验研究

2.1 乳状液膜和浸液组成

Lix984N 作流动载体，煤油作膜溶剂，H_2SO_4 作内水相，Spang80 作表面活性剂. 采用高速搅拌制乳. 乳状液膜组成条件为 Lix984N：煤油 0.06，Spang80：煤油 0.04，内水相 2 mol/L H_2SO_4，油内比 γ_{oi}1.0，乳水比 γ_{ew}1/5，外水相 pH 4.3. 试验表明随提取时间的增加铜的提取率升高，提取时间达 15 min

收稿日期：2009－09－17

基金项目：国家自然科学基金支助项目：乳状液旋流脉冲高压连续破乳机理研究(50864005)

作者简介：黄万抚(1962－)，男，博导、教授、博士(后)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后，提取率大于 90%，据此确定试验提取时间 15 min. 采用化学纯 $CuSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 配制成含 Cu^{2+} 0.7 g/L、Fe^{3+} 1.5 g/L 的人工模拟堆浸铜溶液进行乳状液膜提取铜的试验研究.

2.2 外水相 pH 值对提取率的影响

采用 H_2SO_4 和 NaOH 调整 pH 值. 试验结果表明外水相 pH 值越高，即酸度越低，铜提取率越高. 进一步说明内、外水相的 H^+ 浓度差越大，越有利于铜的提取，当 pH 值大于 2.5 时，提取时间达 15 min 后，提取率均大于 80%，确定外水相 pH 4.3. 而外水相 pH 为 1.03 时，铜的提取率很低，这是因为 Spang80 属于脂类表面活性剂，在高酸度下易发生分解，使乳状液的稳定性下降，导致液膜破裂所至.

2.3 内水相 H_2SO_4 浓度对提取率的影响

制乳条件为 Lix984N：煤油 0.06，Spang80：煤油 0.04，γ_{oi}1.0，γ_{ew}1/5，外水相 pH 4.3，提取时间 15 分. 由图 2 可见内水相 H_2SO_4 浓度从 1 mol/L 到 3 mol/L，铜的提取率均大于 90%，但是当 H_2SO_4 浓度大于 2.5 mol/L 时将产生乳状液比重大于外水相的比重，造成提取后乳水分离难度加大. 因此确定内水相为 2 mol/L H_2SO_4.

2.4 油内比(γ_{oi})对提取率的影响

制乳条件同前改变油内比(γ_{oi})进行试验，由图 3 可见 γ_{oi}自 1.0～2.5 变化，对铜提取率无显著影响，但当 γ_{oi}为 1.0 时，产生乳状液比重大于外水相比重. 确定 γ_{oi}为 2.0.

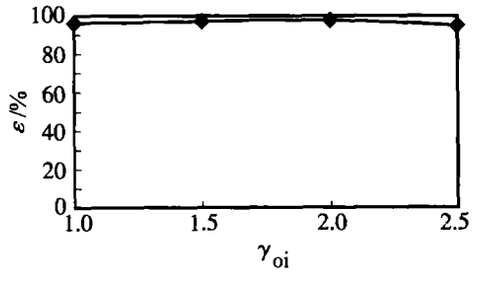


图 3　γ_{oi}对提取率的影响

2.5 Spang80 用量对提取率的影响

制乳条件同前改变 Spang80 的用量进行试验，由图 4 可见 Spang8：煤油自 0.03～0.06 变化时对铜提取率无明显影响，但在静电破乳中发现随 Spang80：煤油的值增加，破乳速度减缓，当达到 0.06 时破乳速度大大延长，原因是 Spang80 用量增加使乳状液稳定性增强. 因此确定 Spang80：煤油 0.05.

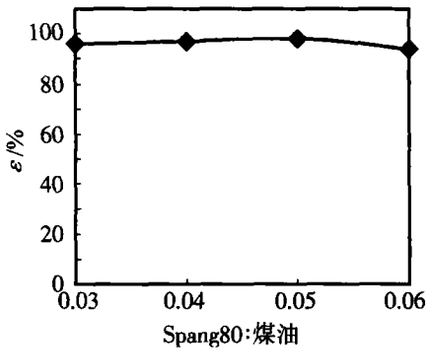


图 4　Spang80 的用量对提取率的影响

2.6 Lix984N 用量对铜提取率的影响

制乳条件同前改变 Lix984N 的用量进行试验，由图 5 可见随 Lix984N 用量增加，铜提取率略有变化先升后降. 原因是 Lix984N 用量增加促进了 Cu^{2+} 自外水相向内水相的迁移，但是 Lix984N 过多可能导致乳状液膜稳定性下降，泄漏增加，使提取率下降. 确定 Lix984N：煤油为 0.06.

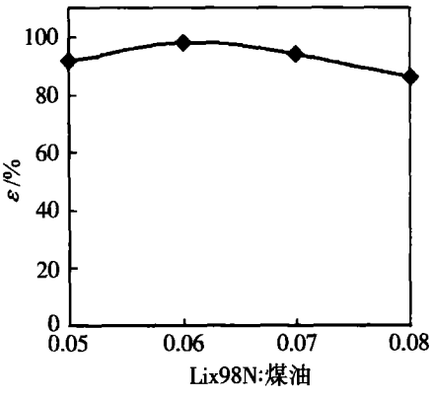


图 5　Lix984N 用量对提取率的影响

2.7 乳水比(γ_{ew})对铜提取率的影响

制乳条件同前改变乳水比(γ_{ew})进行试验，由图 6 可见随 γ_{ew}值简小，提取率呈下降趋势，原因是外水相量加大后，所含 Cu^{2+} 量增加，在相同提取时间条件下，提余液中剩余的 Cu^{2+} 量增加，导致提取率下降. 因此确定 γ_{ew}为 1/5(0.2).

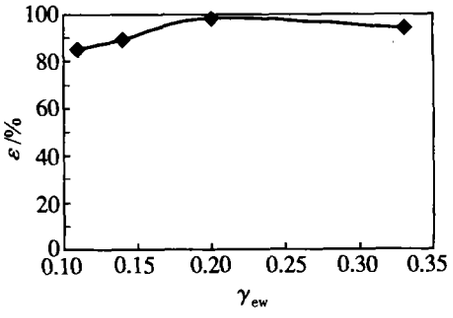


图 6　γ_{ew}对提取率的影响

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.8 综合试验

根据以上各条件试验确定了综合试验条件：Lix984N:煤油 0.06,span80:煤油 0.05,γ_{oi}2,内水相 4 mol/L H_2SO_4,γ_{ew}1/5,制乳时间 20 min,提取时间 15 min.试验结果列于表 1.

表 1 综合试验结果 g/L

原液		提余液		内水相		提取率	
Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
0.70	1.50	0.003 2	1.50	13.60	0.030	99.4	

根据溶剂萃取中分离系数可计算出乳状液膜提取人工模拟浸液中的铜与铁的分离系数为 971 倍.说明,乳状液膜提取技术对含铁高的堆浸铜液具有良好的选择性回收铜.

3 乳状液膜技术处理实际铜矿堆浸液的试验研究

3.1 浸液组成

试样取自某大型铜矿堆浸厂的堆浸液中,浸液组成为 Cu^{2+} 0.406 g/L,Fe^{3+} 0.558 g/L.

3.2 乳状液膜提取 Cu^{2+} 的试验研究

(1) $L_{16}(4^5)$正交试验

试验安排及因素水平见表 3,试验结果见表 4.由表可见对该含铜浸液的最佳制乳条件为内水相 4NH_2SO_4,Lix984N：煤油 0.10,Spang80：煤油 0.09,γ_{oi}1.0,γ_{ew}1/3,制乳时间 20 min,提取时间 15 min.

表 3 $L_{16}(4^5)$正交试验因素和水平安排表

水平	因素				
	A	B	C	D	F
1	2	0.04	0.03	1.0	1/3
2	3	0.06	0.05	1.5	1/5
3	4	0.08	0.07	2.0	1/7
4	5	0.10	0.09	2.5	1/9

备注 A:内水相 H_2SO_4 浓度;B:Lix984N：煤油;C:Spang80;D:γ_{oi};F:γ_{ew};制乳时间 20 min;提取时间 15 min.

表 4 $L_{16}(4^5)$正交试验结果

序号	A	B	C	D	F	提余液 Cu/(g·L^{-1})	提取率 ε/%	备注
1	1	1	1	1	1	0.043	89.21	
2	1	2	2	2	2	0.075	81.53	
3	1	3	3	3	3	0.135	66.13	
4	1	4	4	4	4	0.012	96.92	
5	2	1	2	3	4	0.050	87.68	
6	2	2	1	4	3	0.075	81.53	
7	2	3	4	1	1	0	100	
8	2	4	3	2	2	0	100	
9	3	1	3	4	2	0	100	1.提余液含 Cu^{2+} 为 0.是由于所采用的分析方法的分析精度所限,此时已分析不出 Cu^{2+} 的含量. 2.E_i 为 i 水平的平均值.
10	3	2	4	3	1	0	100	
11	3	3	1	1	4	0	100	
12	3	4	2	2	3	0	100	
13	4	1	4	2	3	0.125	96.92	
14	4	2	3	1	4	0.006	98.46	
15	4	3	2	4	1	0	100	
16	4	4	1	3	2	0	100	
E_1	83.45	93.45	92.69	96.92	97.30			
E_2	92.30	90.38	94.61	94.61	95.38			
E_3	100.	91.53	91.15	88.45	86.15			
E_4	98.85	99.23	98.46	94.61	95.77			
$E_{max}-E_{min}$	16.45	8.85	7.31	8.47	11.15			

(2) 综合试验

以上述最佳条件进行提取试验,试验结果见表 5,可见自该浸液中采用乳状液膜技术时铜的提取率为 98.46%,铜与铁的分离系数为 1 393 倍.

(3) 乳状液膜重复使用次数试验

试验条件为制乳时间 20 min,提取时间 15

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

min，内水相 2 mol/L H_2SO_4，Lix984N：煤油 0.10，Spang80：煤油 0.09，γ_{oi}1.0，γ_{ew}1/3. 在该试验条件下进行提取试验，并在静态破乳器上进行破乳，破乳电压 250 V，破乳时间 5 min. 破乳后油水分离，有机相返回制乳并再进行提取铜的试验，试验次数和提取率见表 6. 由此可见油相回用对乳状液膜技术的提取率无明显影响.

表 5　综合试验结果　　g/L

原液		提余液		内水相		提取率
Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	/%
0.406	0.558	0.006 2	0.543	16.23	0.016	98.46

表 6　油相回用次数对提取率的影响

次数	0	1	2	3	4	5
提取率/%	98.70	97.89	98.65	97.90	97.85	97.80

4　结论

1) 用 Lix984N 作流动载体，采用乳状液膜技术从人工配制模拟铜矿堆浸液和实际铜矿堆浸液中成功地回收了铜.

2) 对人工配制的模拟堆浸铜溶液和某铜矿的实际堆浸铜溶液，进行了乳状液膜技术提取铜的研究. 在对原液含 Cu^{2+} 0.406 g/L，Fe^{3+} 0.558 g/L 实际铜矿堆浸液，最佳的液膜组成为：内水相 2 mol/L H_2SO_4，Lix984N：煤油 0.10，Spang80：煤油 0.09，γ_{oi} 1.0，γ_{ew}1/3. 获得铜的提取率大于 97%，油相回用 5 次对铜提取率无明显影响.

参　考　文　献

[1] 郑若锋，陈　新. 评述湿法冶铜工艺[J]. 无机盐工业，1997，(05).

[2] 潘碌亭，肖　锦. 乳状液膜法处理含金属离子废水的研究现状和进展[J]. 上海环境科学，2000，(12).

[3] 张保成，G. Gozzelino. 使用支撑液膜从 Fe^{3+}/Cu^{2+} 溶液中选择分离 Fe3+ 的研究(I)液液萃取实验(英文)[J]. 膜科学与技术，2001，(05).

[4] 王文才，蔡嗣经，黄万抚. 乳化液膜技术分离提取 Cu^{2+} 的应用研究进展[J]. 膜科学与技术，2004，(06).

[5] 黄万抚，王淀佐，胡永平. 乳状液膜技术自铜矿堆浸液回收 Cu^{2+} 的研究，金属矿山，2003，12 (6).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net