

金铜精矿压氧浸出料液铜铁的萃取分离

刘占芳¹, 李滦宁¹, 赵树杰¹, 陈博¹, 马忠诚², 刘铁³

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130026; 2. 吉林冶金研究院, 长春 130012;
3. 南方航空公司, 北京 101312)

摘要:研究了金铜精矿压氧浸出后高铜低铁料液中铜铁的萃取分离。利用 P507 萃取浸出液中的铁, 0.01 mol/L 硫酸洗涤有机相, 6.0 mol/L 盐酸反萃, 萃铁后液以 Na_2CO_3 沉铜, 硫酸溶解该沉淀后, 可送铜的精练。铜铁分离系数为 1 030, 铜回收率可达 96.26%。

关键词: P507; 铜; 铁; 萃取

中图分类号: TF811 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7545(2007)04-0008-04

Separating of Copper and Iron from Leaching Solution of Gold Bearing Copper Concentrate by Pressure Oxidation

LIU Zhan-fang¹, LI Luan-ning¹, ZHAO Shu-jie¹, CHEN Bo¹, MA Zhong-cheng², LIU Tie³

(1. Chemistry College of Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Metallurgy Research Institute of Jilin Province, Changchun 130012, China; 3. China Southern Air Holding Company, Beijing 101312, China)

Abstract: The separation of copper and iron from high copper and low iron sulfated solution with P507, which was leached under pressure from gold copper concentrate, was investigated. Iron was extracted from concentrate leaching solution with P507, then use 0.01 mol/L H_2SO_4 to wash the organic phase, and stripping with 6.0 mol/L HCl. The Na_2CO_3 solution was used to separate copper, and the deposition was dissolved by H_2SO_4 which can be electrolyzed straightly. The coefficient of iron and copper is 1 030. The recovery rate of copper is 96.26%.

Keywords: P507; Copper; Iron; Extracting

某金铜精矿, 经压氧预处理后的浸出液, 铜含量 16~18 g/L, 铁含量 1~3 g/L, 以硫酸盐形式存在。如果从含铁的料液中回收高浓度的铜, 首先须进行铜铁分离。

目前铜铁分离手段较多, 工业上以萃取分离应用较为普遍^[1]。在我国一般采用 Lix984 从氧化矿堆浸较稀的溶液中生产阴极铜, Lix973 可用于高浓度铜料液的萃取^[2], 但价格较为昂贵。由于浸出技术的不断提高, 可获得的多金属硫化矿浸出液中铜的浓度越来越高, 因而从高浓度的料液中获得高的铜回收率正在引起重视^[3]。

经试验, 我们先采用 P507 萃取法除去浸出液中的铁, 再以 Na_2CO_3 调节料液至 $\text{pH} = 8$, 使 Cu 形成碱式碳酸铜, 该沉淀稳定, 铜回收率高。再以硫酸溶解沉淀, 得高浓度硫酸铜溶液, 可生产硫酸铜或送去电解。

1 试验部分

试验料液为含铜 16.43 g/L、铁 3.26 g/L 的硫酸盐体系, $\text{pH} = 0.54$ 。所用试剂均为化学纯, 萃取剂为 P507。铜、铁的测定方法分别为重铬酸钾法、碘量法和原子吸收法。

作者简介: 刘占芳(1977-), 女, 博士研究生

2 试验结果与讨论

2.1 条件试验

研究料液酸度、萃取剂浓度、皂化度、萃取时间、萃取相比等因素对铜、铁分离中铁的萃取率的影响。

2.1.1 料液 pH

由于 P507 对铜铁萃取平衡的 pH 不同,理论上可以通过控制不同的 pH 来实现这两种金属的分离,所以料液的 pH 是铜铁分离的关键,在 O/A=1、振荡 10 min、萃取剂浓度 33.3%、皂化度 73%条件下,选择了不同 pH 的料液,进行萃取试验,结果见图 1。

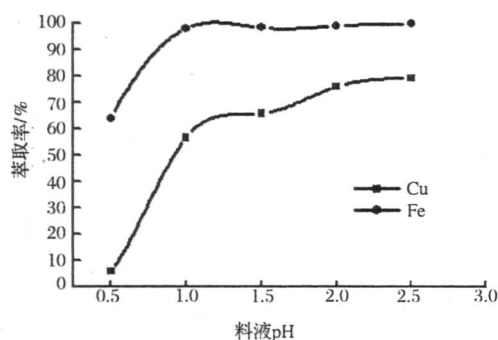


图 1 料液 pH 对萃取率的影响

Fig 1 Effect of pH on extraction rate

由图 1 可见,随着 pH 的增加,铜和铁的萃取率同时增加,当 pH=0.5~1 时,铜铁分离较好。当 pH 达到 2.5 时,Fe³⁺ 发生了水解,料液出现沉淀。由于浸出料液的 pH 会因矿石中 S 的含量不同有一定的波动,为统一料液的 pH,本试验选用料液 pH=1。

2.1.2 萃取剂浓度

采用磺化煤油为稀释剂。在 O/A=1、料液 pH=1、振荡 10 min、皂化度 73%条件下,选择不同的萃取剂浓度进行试验,结果见图 2。

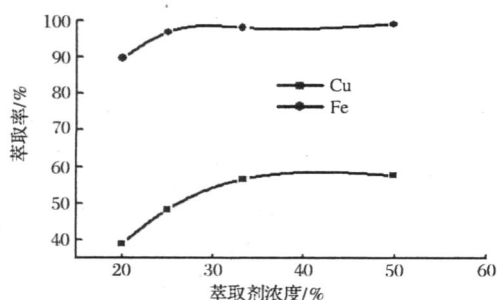


图 2 萃取剂浓度对萃取率的影响

Fig 2 Effect of extractant concentration on extraction rate

由图 2 可知,随着萃取剂浓度的增大,萃取率也随之有规律的增大,但萃取剂浓度过大时有机相黏度增大,流动性变差,分相时间长,不利于萃取过程的进行,本试验选择萃取剂浓度为 33.3%。

2.1.3 皂化度

由于萃取过程中不断产生氢离子,使料液相 pH 降低,为减少料液相 pH 降低对金属萃取率的影响,应将萃取剂皂化。本文选择 NaOH 在 O/A=1、料液 pH=1、振荡 10 min、萃取剂浓度为 33.3%条件下进行皂化,结果见图 3。

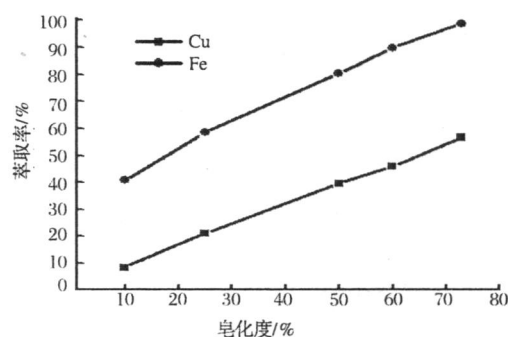


图 3 皂化度对萃取率的影响

Fig 3 Effect of saponified level on extraction rate

由图 3 中可看出,皂化度越高,萃取率越高,萃取越完全。但皂化度高,黏度增大,有机相会出现浑浊,析出沉淀物,并随皂化度提高而加剧。皂化度 73%为宜。

2.1.4 萃取时间

在 O/A=1/1、萃取剂浓度 30%、皂化度 73%、料液 pH=1 条件下,选择不同的萃取时间进行试验,结果见图 4。

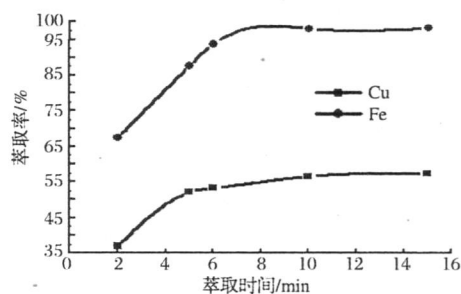


图 4 萃取时间对萃取率的影响

Fig 4 Effect of time on extraction rate

由图 4 可知,P507 萃取分离铜铁具有优良的动力学性能,萃取平衡速度十分迅速,当萃取时间达到 10 min 时,水相和有机相基本达到平衡,继续增加萃取时间,萃取率的增加十分缓慢,而且分离系数几乎相同。所以选择萃取时间为 10 min,可获得很好

的萃取效果。

2.1.5 相比

在萃取剂浓度 30 %、皂化度 73 %、料液 pH = 1 条件下,选择不同的相比进行试验,结果见图 5。

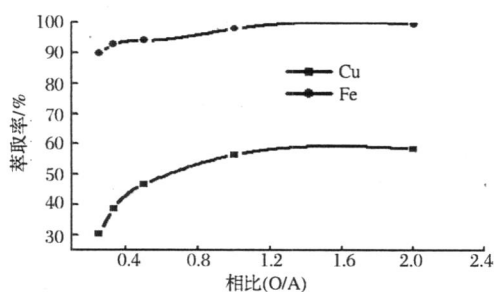


图 5 相比对萃取率的影响

Fig 5 Effect of phase ration on extraction rate

由图 5 可知,相比越大萃取效果越好。但综合考虑萃取分离效果与经济成本,选择相比为 O/A = 1。

2.2 P507 饱和容量

试验条件:萃取剂浓度 33.3 %、皂化度 73 %、料液 pH = 1、萃取时间 10 min、O/A = 1 : 1、料液含铜 16.43 g/L、铁 3.26 g/L,试验结果见表 1。

表 1 P507 的饱和容量

Table 1 P507 saturated capacity

萃取次数	萃余相中 Fe 含量 (g · L ⁻¹)	萃余相中 Cu 含量 (g · L ⁻¹)
一次饱和	0.06	7.13
二次饱和	0.08	20.04
三次饱和	1.68	19.12
四次饱和	2.68	18.40
五次饱和	2.90	16.71
六次饱和	3.12	16.59
七次饱和	3.26	16.42

由表 1 可见,经 7 次萃取,P507 基本达到饱和,萃余相中 Fe、Cu 浓度与原料液浓度接近,这时萃入有机相的铁为 9.04 g/L,铜仅为 0.60 g/L,达到 Fe、Cu 分离目的。二饱、三饱、四饱萃余相 Cu 偏高,是由于 P507 对金属的萃取能力:Fe³⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ ≈ Mn²⁺ ≈ Ca²⁺ > Co²⁺ > Mg²⁺ > Ni²⁺,当 P507 萃铁还没有达到饱和时,就会萃上一部分铜,当加入新的料液以后,它又会优先萃取铁而释放出部分铜,而使萃余相 Cu 偏高。P507 基本达到饱和后,就只萃取料液中的铁而不再萃取铜了,使铜铁分离。所以用 P507 除铁,回收高浓度铜的这个方法是可行的。但同时萃入有机相的少量铜,会降低铜的回收率,因此,我们采取反洗的方法将萃入有机

相中少量的铜反洗下来,以提高铜的回收率。

2.3 反洗条件试验

我们选用 H₂SO₄ 为反洗酸,研究了洗酸浓度、相比和反洗时间等对反洗铜的影响。

H₂SO₄ 浓度越高则反洗的 Cu 越多,但洗酸浓度过高,会使一部分 Fe 被反洗下来。经试验以 0.1 ~ 0.2 mol/L 的 H₂SO₄ 为宜。

当相比为 1 : 1 时,洗涤效果最好。相比在 2 : 1、3 : 1、4 : 1 和 5 : 1 时,铜的洗涤率十分相近,从经济方面考虑,也是洗涤相比越大越好,因此本试验选择相比为 5 : 1。

当反洗时间超过 6 min 时,水相和有机相基本达到平衡,随着反洗时间的增加,反洗率增加缓慢,经试验选用反洗时间为 10 min。

综合反洗条件试验:0.1 ~ 0.2 mol/L 的 H₂SO₄ 为洗酸、相比 5 : 1、反洗 10 min。

2.4 单级反萃条件试验

我们选用 HCl 为反萃酸,研究了反萃酸浓度、相比和反萃时间对反萃铁的影响。综合反萃条件试验为:反萃酸为 6 mol/L 的 HCl、相比 5 : 1、反萃时间 10 min。

2.5 铜铁分离萃取串级模拟试验

通过单级萃取试验,确定萃取理论级数为 3 级萃取,2 级洗涤。试验条件:料液中含铜 16.43 g/L、铁 3.26 g/L、料液 pH = 1、皂化度 73 %、萃取时间 10 min、萃取相比为 1 : 3、洗涤相比为 5 : 1、洗酸浓度为 0.1 mol/L H₂SO₄,试验结果见表 2。

表 2 五级串级萃取平衡后出口水相分析

Table 2 Analysis of aqueous phase from exit after five series counter-current extraction equilibrium

排数	Fe/(g · L ⁻¹)	Cu/(g · L ⁻¹)	分离系数
9	0.00022	16.16	886 836
10	0.00015	16.18	1 406 517
11	0.00013	16.18	1 622 914

由表 2 可以看出,P507 分离铜铁的效果很好,分离系数为 886836~1622914。

2.6 五级反萃串级试验

反萃条件:负载有机相中铁的含量 2.98 g/L、反萃酸使用 6 mol/L 的 HCl、反萃结果见表 3。

2.7 Na₂CO₃ 沉 Cu²⁺ 条件试验

经试验,采用 Na₂CO₃ 调节萃余液 pH = 7 ~ 8 可使铜沉淀完全,回收率为 98.47 %。

表 3 五级串级反萃平衡出口水相分析
Table 3 Analysis of aqueous phase from exit after
five series counter-current strip equilibrium

排数	Fe/ (g · L ⁻¹)	反萃率/ %
11	2. 46	82. 55
12	2. 50	83. 89
13	2. 54	85. 23

2. 8 扩大试验结果

采用 2 L 箱式混合澄清槽进行扩大试验,流程为 3 级萃取,2 级洗涤,5 级反萃,逆流萃取。

试验条件:料液含铜 15. 45 g/L、铁 1. 74 g/L、料液 pH = 1、皂化度 70 %、洗酸为 0. 1 mol/L 的 H₂SO₄、反萃酸为 6 mol/L 的 HCl。

试验结果:萃余相中铜含量 14. 88 g/L,铁含量 0. 043 g/L,萃取率高达 96. 31 %,铜铁分离系数 1 030,铜回收率 96. 26 %。

3 结论

用 P507 煤油体系对高铜低铁料液萃取分离铜

铁能达到良好的效果,且工艺简单、适用,一次性投资低;如铜的夹带损失过大造成回收率降低,可适量增加洗涤段级数及洗酸浓度;经过 3 级逆流萃取、2 级洗涤扩大试验,铁的萃取率为 96. 31 %,铜铁分离系数 1 030,铜回收率 96. 26 %。

参考文献

[1]吴文健,蒋汉瀛,杨松青. 铜镍矿硝酸浸出液中高含量铁的萃取分离[J]. 有色金属(冶炼部分),1995(1):11 - 14.
[2]刘向东,李漆宁,马玖彤,等. Lix973 萃取浓料液中铜的应用研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2003(4):2 - 4.
[3]Tony Moore, Brian Townson, Chances Maes. 浓料液中铜的溶剂萃取[J]. 有色金属(冶炼部分),2000(3):5 - 11.

(上接第 4 页)

艺上的还原时间由 4~6 h 缩短到 1. 5~2. 0 h;还原渣直接返回加压浸出系统。

参考文献

[1]杨显万. 高温水溶液热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1983.
[2]徐采栋,汪大成,林蓉. 锌冶金物理化学[M]. 上海:上海

科学技术出版社,1979.

[3]魏昶,王吉坤. 湿法炼锌理论与运用[M]. 云南:云南科技出版社,2003.
[4]Dreisinger D B. 锌压浸工艺的动力学[J]. 株冶科技,1990,71(3~4):101 - 111.
[5]陈家镛,于淑秋,伍志春. 湿法冶金中铁的分离与利用[M]. 北京:冶金工业出版社,1991.