

Solvent Extraction of Cu from Acid Leaching Solution of Carrollite Using Lix984

Jianhui Wu¹, Bo Dong¹, Xianpeng Zhang¹, Lijue Wu², Yiwei Tang²

¹School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan

²Guangdong Jiana Energy Technology Co., Ltd., Yingde Guangdong

Email: wujianhui218@163.com

Received: Mar. 1st, 2018; accepted: Mar. 15th, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

For acid leaching solution of carrollite, Lix984 extractant was used to recovery copper. The effects of phase ratio, equilibrium pH, P507 volume fraction and countercurrent extraction stage on extraction and separation were investigated. The effects of stripping agent species and stripping ratio on the recovery rate of copper were also investigated. Experimental results showed that, with the extractant of 30% Lix984 + 70% sulfonated kerosene, the ratio of O/A of 1:1, the equilibrium pH of 2, the extraction rates of cobalt, copper, iron, after two-stage countercurrent extraction were 1.67%, 99.95% and 2.14%, respectively. The loaded organic phase after extraction was stripped with 2 mol/L sulfuric acid solution for 5 min under the stripping O/A ratio of 1:3. Under these reaction conditions, the stripping rate of copper was 100%. The loaded organic phase was stripped with 2 mol/L sulfuric acid solution and 35 g/L copper sulfate solution for 5 min under the stripping O/A ratio of 1: 3. Under these reaction conditions, the stripping rate of copper was 79.87%.

Keywords

Carrollite, Lix984, Solvent Extraction, Recovery

用Lix984萃取硫铜钴矿浸出液中的铜

邬建辉¹, 董波¹, 张献鹏¹, 吴理觉², 汤依伟²

¹中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

²广东佳纳能源科技有限公司, 广东 英德

Email: wujianhui218@163.com

收稿日期: 2018年3月1日; 录用日期: 2018年3月15日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

采用Lix984萃取回收硫化铜钴矿浸出液中的铜,考察了相比(V_0/V_A)、平衡pH、Lix984体积分数以及逆流萃取级数对钴、铜、铁萃取效果的影响。同时考察了负载铜有机相反萃过程中反萃剂的选择以及反萃相比对铜反萃效果的影响。实验结果表明,当萃取有机相组成为30%Lix984 + 70%磺化煤油,相比(V_0/V_A)为1:1,平衡pH为2,经2级逆流萃取,钴、铜、铁的萃取率分别为1.67%、99.95%、2.14%。当使用2 mol/L的硫酸溶液为反萃剂时,反萃相比(V_0/V_A)控制在1:3为宜,此时铜的反萃率已达到100%。使用2 mol/L H_2SO_4 + 35 g/L $CuSO_4$ 溶液为反萃剂时,反萃相比(V_0/V_A)控制在1:3为宜,此时铜的反萃率为79.87%。

关键词

硫化铜钴矿, Lix984, 溶剂萃取, 回收

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫化铜钴矿是当前世界上最重要的钴资源之一,其化学分子式为 $CuCo_2S_4$,由于其成分复杂、Cu、Co、S 三种元素的氧化价态难以确定,所以高效的从硫化铜钴矿中回收铜、钴极其困难。近年来随着湿法冶金迅速发展,浸出-萃取-电积工艺已成为从硫化铜钴矿中回收铜、钴的有效方法之一[1]。目前常用的铜萃取剂主要有 Lix984 [2]-[7]、Lix984N [8] [9] [10]、N910 [11] [12] [13]、N902 [14] [15] [16]、Mac10 [17]、LK-C2 [18]、Lix973 [19]、Lix54-100 [20] [21]、Lix84-I [22]、M5640 [23] [24]、M5774 [25]、BK992 [26]。为了有效的回收金属铜,以硫化铜钴矿浸出液为原料,选用 Lix984 萃取浸出液中的铜。考察了萃取阶段各因素对铜萃取效果的影响,并且为了能满足电解沉积铜时对铜离子浓度的要求,选用酸性的硫酸铜溶液为反萃剂,考察了对铜反萃效果的影响,最终确定了铜萃取及反萃富集的最佳工艺条件。

2. 实验

2.1. 实验原料

本试验采用的原料为国内某公司提供的硫化铜钴矿,浸出后的溶液成分如表 1 所示。

2.2. 实验方法

萃取方法:萃取实验前将 200#航空煤油与浓硫酸按体积比 1:1 进行磺化处理。实验在 125 mL 分液漏斗中进行,将一定浓度的有机相和水相按一定的相比(V_0/V_A)加入分液漏斗中,振荡混合一定时间后,静置分相,分液。用 ICP 分析萃余液中的金属离子浓度。

Table 1. The element of acid leaching solution of carrollite (mg/L)

表 1. 硫化铜钴矿浸出后的溶液成分(mg/L)

Co	Cu	Ni	Zn	Fe	As	Ca	Mg
8965	6720	66.95	22.09	3164	27.32	362.60	1101.5

反萃方法：将负载有机相与反萃剂按一定的比例加入分液漏斗中，振荡混合一定时间后，静置分相，分液。用 ICP 分析反萃剂溶液中的金属离子浓度。

采用 pH 测试仪(梅特勒-托利多(上海)有限公司)调控硫酸镍溶液 pH；溶液中离子成分采用 ICP-AES(美国热电公司生产的 IRIS InterpridIII XRS 型的电感耦合等离子体发射光谱仪)分析 Cu、Co、Fe 等离子质量浓度。

3. 实验结果与讨论

3.1. 萃取实验结果与讨论

3.1.1. 相比 O/A 对萃取效果的影响

萃取实验在如下条件下进行：料液 $V_A = 40$ ml，萃取剂组成：20%Lix984 + 80%的磺化煤油， $pH = 2$ ，操作温度在室温下，萃取振荡时间为 5 min，单级萃取。调节相比，考察不同相比对铜、钴、铁萃取效果的影响。实验结果见图 1 所示。

由图 1 可知，相比(V_O/V_A)由 3:1 减小到 1:1 时，铜的萃取率几乎不变。当相比(V_O/V_A)由 1:1 继续减小到 1:3 时，铜的萃取率大幅度下降。而钴、铁的萃取率则随着相比(V_O/V_A)的减小而不断降低。故选择相比(V_O/V_A)为 1:1 最合适，在此条件下 Co、Cu、Fe 萃取率分别达到了 6.6%、96.49%、6.2%。

3.1.2. 溶液 pH 对萃取效果的影响

萃取实验在如下条件下进行：料液 $V_A = 40$ ml，萃取剂组成：20%Lix984 + 80%的磺化煤油，相比(V_O/V_A)为 1:1，操作温度在室温下，萃取振荡时间是 5 min，单级萃取。调节料液的 pH，考察不同 pH 对铜、钴、铁萃取效果的影响。实验结果见图 2 所示。

由图 2 可知，在溶液 $pH = 2$ 之前，铜的萃取率随着溶液 pH 的不断升高而升高，之后再继续升高溶液 pH，铜、钴、铁的萃取率趋于稳定。故此工艺选取的最佳萃取 pH 为 2。

3.1.3. Lix984 体积分数对萃取效果的影响

萃取实验在如下条件下进行：料液 $V_A = 40$ ml，相比(V_O/V_A)为 1:1， $pH = 2$ ，操作温度室温，萃取振

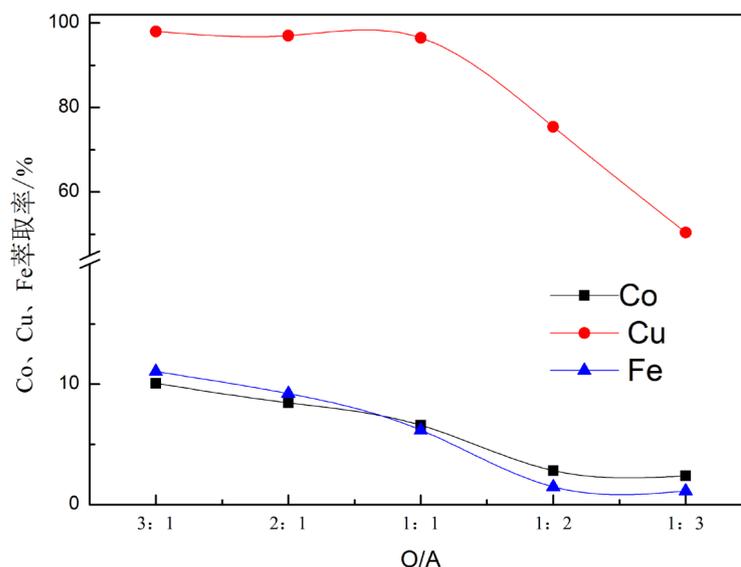


Figure 1. Effect of phase ratio on extraction efficiency
图 1. 相比 O/A 对萃取效果的影响

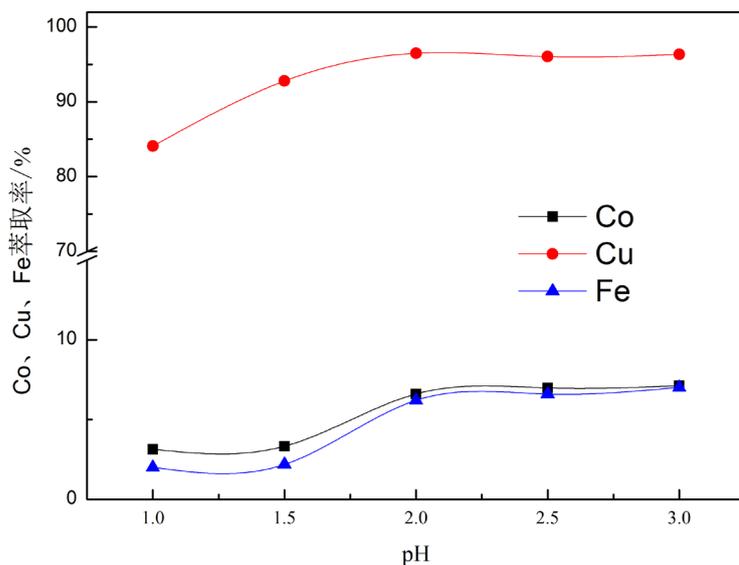


Figure 2. Effect of equilibrium pH on extraction efficiency
图 2. 溶液 pH 对萃取效果的影响

荡时间为 5 min，单级萃取。调节 Lix984 的体积分数，考察了不同体积分数的 Lix984 对铜、钴、铁萃取效果的影响。实验结果见图 3 所示。

由图 3 可知，Lix984 体积分数在 20% 之前，铜、钴、铁的萃取率均有所提高。而在 Lix984 体积分数达 20% 后铜的萃取率趋于稳定，而钴、铁的萃取率逐渐下降。为了更好的使铜与钴、铁分离，故选择 Lix984 体积分数控制为 30% 为宜，在此条件下 Co、Cu、Fe 萃取率分别达到了 2.77%、96.16%、3%。

3.1.4. 萃取级数对萃取效果的影响

萃取实验在如下条件下进行：料液 $V_A = 40$ ml，萃取剂组成：30%Lix984 + 70%的磺化煤油，相比(V_O/V_A)为 1:1，pH = 2，萃取振荡时间设定在 5 min，萃取温度在室温下。考察逆流萃取级数对铜、钴、铁萃取效果的影响，实验结果见图 4。

由图 4 可知，二级逆流萃取之前，铜的萃取率在缓慢上升，而钴、铁的萃取率缓慢下降。二级逆流萃取之后，铜、钴、铁的萃取率几乎不变。为了节省萃取剂用量，并且尽最大程度提高铜的萃取率。故选择二级逆流萃取为宜，在此条件下 Co、Cu、Fe 萃取率分别达到了 1.67%、99.95%、2.14%。

3.2. 反萃实验结果与讨论

3.2.1. 相比 O/A 对铜反萃效果的影响(2 mol/L 硫酸为反萃剂)

选择 2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液为反萃剂，反萃振荡时间控制在 5 min，室温，单级反萃的条件下进行。调节反萃相比(V_O/V_A)的大小，考察不同反萃相比(V_O/V_A)对铜反萃效果的影响，实验结果见图 5。

由图 5 可知，铜的反萃率受相比的影响较大，随着相比的不断减少，铜的萃取率不断增加。当反萃相比(V_O/V_A)为 1:3 时，铜的反萃率已达到 100%。因此，当使用 2 mol/L 的硫酸溶液为反萃剂时，反萃相比(V_O/V_A)控制在 1:3 为宜。

3.2.2. 相比(V_O/V_A)对铜反萃效果的影响(2 mol/L 硫酸 + 35 g/L 硫酸铜为反萃剂)

选择 2 mol/L H_2SO_4 + 35 g/L $CuSO_4$ 溶液为反萃剂，反萃振荡时间控制在 5 min，室温，单级反萃的条件下进行。调节反萃相比的大小，考察不同相比对铜反萃效果的影响，实验结果见图 6。

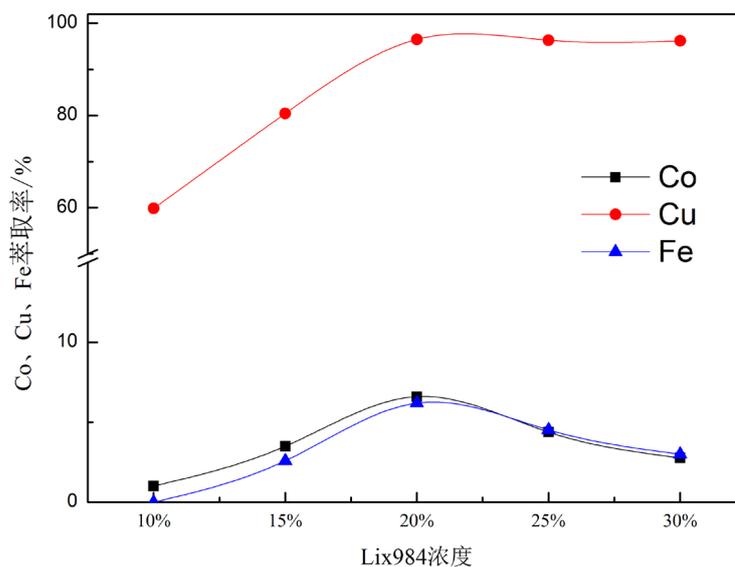


Figure 3. Effect of Lix984 volume fraction on extraction efficiency
图 3. Lix984 体积分数对萃取效果的影响

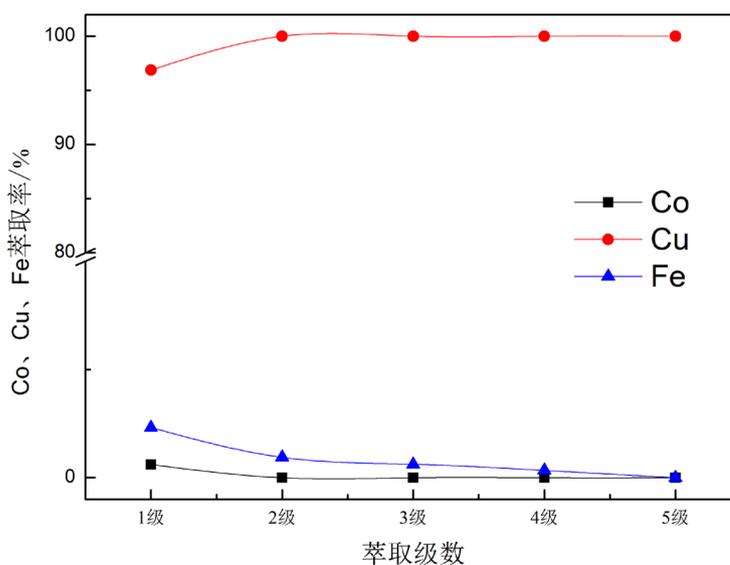


Figure 4. Effect of extraction stage on extraction efficiency
图 4. 萃取级数对萃取效果的影响

由图 6 可知, 铜的反萃取率随着反萃相比(V_O/V_A)的不断减少而增加。而之所以使 $2 \text{ mol/LH}_2\text{SO}_4 + 35 \text{ g/LCuSO}_4$ 溶液作反萃剂是为了下一步电解沉积铜作准备, 使铜离子得到富集。当反萃相比(V_O/V_A)为 1:3 时铜的反萃率为 79.87%, 若继续增大反萃相比虽然可以提高铜的反萃率, 但会造成反萃剂的浪费, 因此当使用 $2 \text{ mol/LH}_2\text{SO}_4 + 35 \text{ g/LCuSO}_4$ 溶液为反萃剂时, 反萃相比(V_O/V_A)控制在 1:3 为宜。

4. 结论

1) 通过萃取的单因素条件实验, 得出了萃取实验的最优条件为: 萃取剂组成为 30% 的 Lix984 + 70% 的磺化煤油、萃取相比(V_O/V_A)为 1:1、料液 $\text{pH} = 2$, 萃取震荡时间控制在 5 min, 室温, 逆流萃取级数为

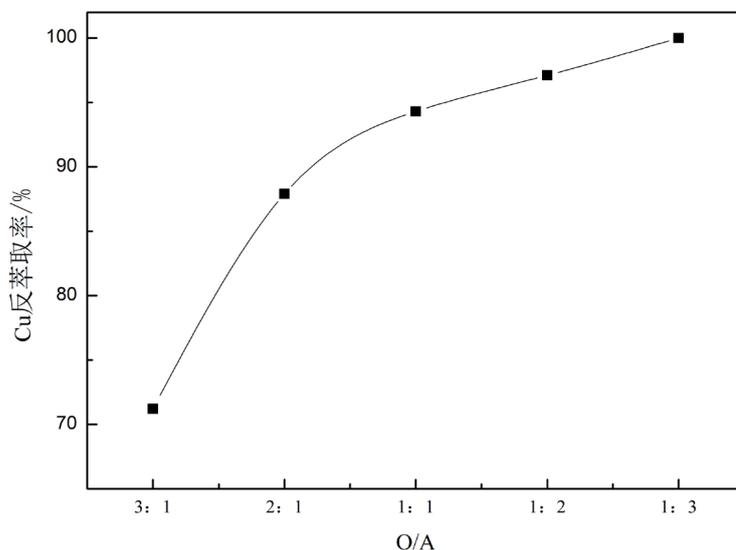


Figure 5. Effect of stripping ratio on stripping efficiency (2 mol/L sulfuric acid solution)

图 5. 反萃相比(V_O/V_A)对反萃效果的影响(2 mol/L 硫酸为反萃剂)

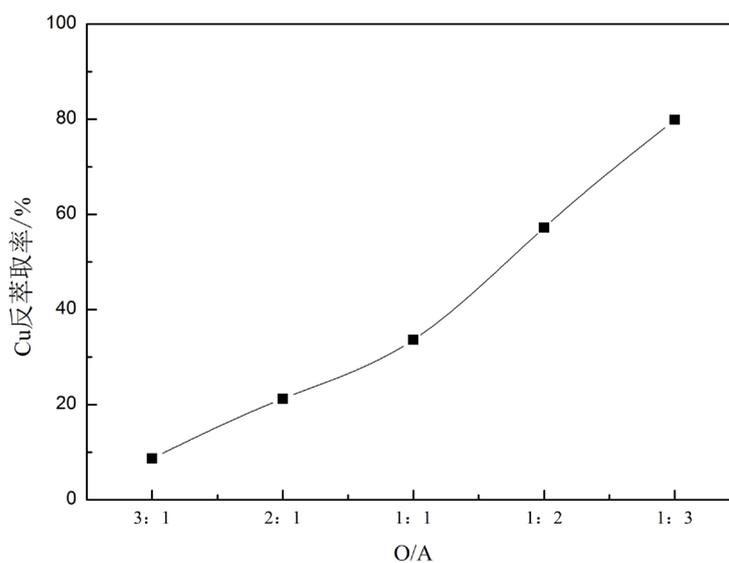


Figure 6. Effect of stripping ratio on stripping efficiency (2 mol/L sulfuric acid solution and 35 g/L copper sulfate solution)

图 6. 反萃相比(V_O/V_A)对反萃效果的影响(2 mol/L 硫酸 + 35 g/L 硫酸铜为反萃剂)

二级。在此条件下,在此条件下 Co、Cu、Fe 萃取率分别为 1.67%、99.95%、2.14%。

2) 通过反萃实验可知,当使用 2 mol/L 的硫酸溶液为反萃剂时,反萃相比(V_O/V_A)控制在 1:3 为宜。使用 2 mol/L H_2SO_4 + 35 g/L $CuSO_4$ 溶液为反萃剂时,反萃相比(V_O/V_A)控制在 1:3 为宜。

基金项目

广东佳纳能源科技有限公司-中南大学联合研究基金(项目号: JNJJ201606)。

参考文献

[1] 马文强,徐盛明,李林艳. 用 Lix984 萃取分离水钴矿浸出液中的铜钴[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 560-565.

- [2] 马玖彤, 李滦宁, 张凤君, 等. 铜精矿浸出液中铜镍萃取的研究与应用[J]. 吉林大学学报(地), 2001, 31(2): 203-204.
- [3] 伍宝英, 张焕然. 氨性体系 Lix984 萃取分离铜镍性能研究[J]. 山西冶金, 2016, 39(5): 9-12.
- [4] Lan, Z.Y., Hu, Y.H., Liu, J.S., *et al.* (2005) Solvent Extraction of Copper and Zinc from Bioleaching Solutions with LIX984 and D2EHPA. *Journal of Central South University*, **12**, 45-49. <https://doi.org/10.1007/s11771-005-0201-z>
- [5] Li, L.Q. and Zhong, H. (2011) Separation and Recovery of Copper (II), Nickel (II) from Simulated Plating Wastewater by Solvent Extraction Using Lix984. *Advanced Materials Research*, **365**, 252-259. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.365.252>
- [6] 郑辉东, 王碧玉, 吴燕翔, 等. LIX984 对铜离子的络合萃取[J]. 环境化学, 2009, 28(5): 679-682.
- [7] 吴小明, 沈强华, 陈雯. LIX984 从高酸硝酸铜体系中萃取回收铜试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(4): 60-64.
- [8] 赵剑波, 王成彦, 尹飞, 等. 含锌、铜溶液萃取分离及锌的回收研究[J]. 矿冶, 2014, 23(5): 35-38.
- [9] 佟琳琳, 杨洪英, 刘春明. 含铜细菌浸出液萃取[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(10): 1456-1459.
- [10] Liu, Q.M., Run-Lan, Y.U., Qiu, G.Z., *et al.* (2008) Optimization of Separation Processing of Copper and Iron of Dump Bioleaching Solution by Lix 984N in Dexing Copper Mine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **18**, 1258-1261. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60213-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60213-7)
- [11] 李雪梅, 蒋崇文, 苏爱鲜, 等. N910 萃取碱性蚀刻废液中 Cu(II) 工艺研究[J]. 应用化工, 2012, 41(5): 811-814.
- [12] 岳敏杰, 刘定富, 魏世洋, 等. N910 萃取分离溶液中铜(II) 和镍(II) 研究[J]. 贵州大学学报:自然科学版, 2011, 28(2): 47-49.
- [13] 陈晓东, 唐维学, 麦丽碧. N910 从氨性溶液中萃取铜的研究[J]. 材料研究与应用, 2007, 1(2): 143-146.
- [14] 王正达, 马鲁铭, 朱萍, 等. N902 雾化萃取盐酸介质中铜的机制研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 82-87.
- [15] 朱萍, 王正达, 袁媛, 等. N902 萃取铜的选择性研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(4): 484-489.
- [16] 乐善堂, 李平, 唐小勇, 等. N902 从氨/氯化铵溶液中萃取铜的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006, 2006(4): 78-81.
- [17] 刘有才, 钟宏, 刘洪萍. Mac10 铜萃取剂的性能研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(6): 53-55.
- [18] 张小娟, 李鑫钢, 曹宏斌, 等. LK-C2 从废线路板酸性浸出液中萃取回收铜[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2284-2290.
- [19] 刘向东, 李滦宁, 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.
- [20] 易筱筠, 古国榜, 贾宝琼. Lix54-100 从氨性蚀铜废液中萃取回收铜[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 755-757.
- [21] 贾宝琼, 古国榜, 朱萍. Lix54-100 从印刷电路板蚀刻废液中回收铜[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(11): 70-73.
- [22] 李西辉. LIX84-I 从氨性溶液中提纯铜的研究[J]. 广州化工, 2010, 38(1): 81-84.
- [23] 舒荣波, 陶秀祥, 刘厚明, 等. 生物浸出液萃取提铜试验[J]. 矿产综合利用, 2014(4): 45-47.
- [24] 聂炆, 张旭, 毛圣华. 低品位氧化铜矿制备电镀级硫酸铜新工艺[J]. 矿冶, 2011, 20(2): 72-75.
- [25] 李强, 杨卜, 阮书峰, 等. 复杂铜钴矿浸出溶液处理试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(6): 1-3.
- [26] 郭华军, 王晓琼, 李新海, 等. BK992 萃取除铜净化硫酸镍钴溶液[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 806-812.