

P204 萃取脱除铜精矿浸出液中铁

谢海云, 刘中华, 陈雯, 阴树标

(昆明理工大学应用技术学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 从含砷硫化铜精矿浸出液中萃取除铁是后续制备砷酸铜的一道工序, P204 可从硫酸介质中选择性地萃取铁离子. 实验结果表明, 当有机相组成中 P204 为 30%(ϕ), 相比 1:1, pH \approx 1 时, 通过三级萃取, 铁的萃取率达 93% 以上, 铜和砷几乎不被萃取, 萃余液中残铁含量降至 9 mg/L 以下.

关键词: P204[二-(2-乙基己基)磷酸]; 萃取; 铁; 砷; 铜; 浸出液

中图分类号: TF11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0514-03

1 前言

用水解法和黄铵铁矾法对含砷硫化铜精矿浸出液中的铁脱除时过滤困难, 且溶液中 Cu^{2+} , As^{5+} 易大量夹杂于凝胶中, 造成较大损失(Cu 损失率约 45%); 另外, 部分 As 以砷酸铁的形式流失, 不利于 As 的综合利用. 从 20 世纪 60 年代起, 许多人对溶剂萃取法除铁进行了研究, 萃取剂有磷类^[1,2]、胺类^[3]和脂肪酸类^[4]. 张新等^[5]用 P204[二-(2-乙基己基)磷酸]萃取分离稀土矿硫酸浸出液中的铁, 效果较好; 时文中^[6]用 P204 从硫酸体系中较好地萃取分离了铁和镍、锌. 研究表明, 低 pH 时, 酸性磷类萃取剂 P204 是硫酸介质中 Fe^{3+} 的有效萃取剂. 本研究尝试用 P204 萃取脱除高砷硫化铜精矿细菌浸出液中的铁, 为后续用不含铁的铜砷溶液制备木材防腐剂砷酸铜奠定基础.

2 材料与方 法

以一组高砷硫化铜精矿在硫酸介质中的浸出液为萃取料液, 其化学组成为(g/L): 1[#], Cu^{2+} 4.42, As^{5+} 0.90, Fe^{3+} 12.27; 2[#], Cu^{2+} 8.29, As^{5+} 1.56, Fe^{3+} 19.88; 料液 pH 值为 1.0.

所用试剂 P204、磺化煤油、硫酸、七水合硫酸亚铁为分析纯或化学纯; 用 HY-4 调速多用振荡器进行振荡; 用梨形分液漏斗、容量瓶、量筒、烧杯、移液管等仪器进行萃取分离.

采用邻菲罗啉分光光度法测定全铁, 双环己酮乙二酰二脲(BCO)比色法测铜, 砷钼蓝光度法测定砷^[7].

3 结果与讨论

3.1 条件实验

3.1.1 有机相组成对铁萃取率的影响

萃取条件: 相比 1:1(30 mL:30 mL), 料液 Fe^{3+} 11.61 g/L, pH \approx 1, 振荡时间 20 min, 澄清时间 10 min, 萃取温度 23~25 $^{\circ}\text{C}$, 萃取结果如图 1 所示. 由图可知, 当有机相组成为 30%(ϕ) P204-70%磺化煤油时, 铁萃取率为 95.76%, P204 依次增至 40%, 50%和 60%时, 铁的萃取率增加不多. 另外, 有机相中萃取剂浓度对反萃效果影响较大, 浓度越高, 反萃越困难, 所以浓度不宜过高, 本实验确定有机相中 P204 为 30%(ϕ).

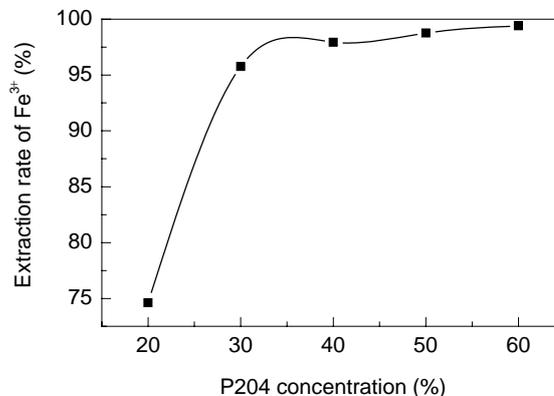


图 1 不同 P204 浓度下铁的萃取结果
Fig.1 Fe^{3+} extraction results at different P204 concentrations

3.1.2 铁萃取平衡等温线的测定

萃取条件: 有机相组成 30%(ϕ) P204-70%磺化煤油, 其他条件与 3.1.1 相同. 实验结果见表 1.

表 1 料液浓度对 Fe^{3+} 萃取率的影响

Table 1 Fe^{3+} extraction results at different initial Fe^{3+} concentrations

Initial Fe^{3+} conc. (g/L)	1.13	5.16	6.15	11.61	13.12	18.97	20.64	23.70	30.24	35.78
Fe^{3+} in raffinate (g/L)	0.018	0.10	0.15	0.49	1.02	4.21	4.88	7.69	13.41	18.98
Fe^{3+} in organic phase (g/L)	1.12	5.06	6.00	11.11	12.13	14.75	15.76	16.01	16.79	16.80
Extraction rate of Fe^{3+} (%)	98.41	98.03	97.58	95.76	92.51	77.79	76.36	67.55	55.59	47.13

收稿日期: 2004-09-23, 修回日期: 2005-01-18

基金项目: 云南省应用基础研究基金资助项目(编号: 2000E0030M)

作者简介: 谢海云(1973-), 女, 甘肃甘谷县人, 在职博士, 讲师, 有色金属冶金专业.

根据表中结果绘制了铁的萃取平衡等温线(见图 2)。

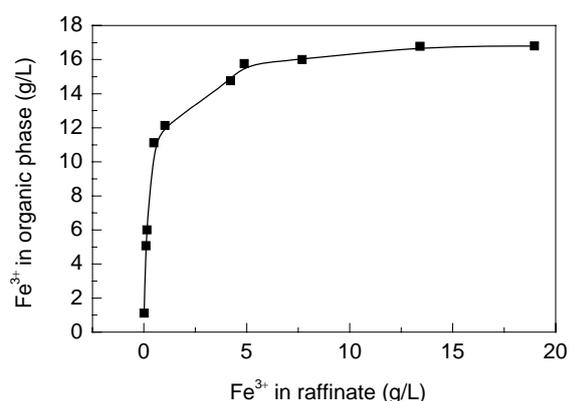


图 2 30%(φ) P204 萃取 Fe³⁺ 的萃取平衡等温线
Fig.2 Isotherm curve of Fe³⁺ extraction with 30%(φ) P204

从表 1 和图 2 可知, 萃取原液中 Fe³⁺ 浓度由 1 g/L 增至 35 g/L, 有机相中 Fe³⁺ 含量已达到饱和(约 16.80 g/L), 表现为图 2 中曲线的水平部分。

郁强等^[8]、李英敏等^[9]认为 P204 在硫酸介质中萃取 Fe³⁺ 形成的萃合物形式为 Fe(HA₂)₃, 根据以上萃取平衡等温线, 计算有机相中 P204 与 Fe³⁺ 的摩尔比为 3:1. 已有研究表明, 在煤油中 P204 以双聚体形态(HA)₂ 存在. 根据萃合物电中性原理, 在本实验条件下经计算, 萃合物的组成可能为 Fe(HA₂)₃, 萃取反应式为



即在实验条件下, 萃合物的组成与文献[8,9]推断的萃合物组成基本一致。

由于萃取过程中有 H⁺ 释出, 平衡 pH 降低, 实验中采用氨水调整 pH=1~2.

当料液中 Fe³⁺ 浓度由 1.13 g/L 增至 35.78 g/L 时, 萃取率由 98.41% 降至 47.13%, 可见, 料液中 Fe³⁺ 浓度越高, 铁萃取率越低。

3.1.3 萃取相比

除相比, 其他实验条件同 3.1.1. 实验结果见表 2. 显然, 适宜的萃取相比为 1:1.

表 2 不同相比下铁萃取率实验结果

Organic phase: aqueous phase	1:1	1:1.5	1:2	1:3
Fe ³⁺ in raffinate (g/L)	0.49	1.56	3.50	7.11
Extraction rate of Fe ³⁺ (%)	95.76	86.52	69.81	38.47

3.1.4 萃取平衡时间

其他萃取条件同 3.1.1, 考察了萃取振荡时间为 5, 10, 15, 20, 25 min 时铁的萃取率. 结果发现, 萃余液中 Fe³⁺ 依次为 3.51, 2.02, 1.72, 0.49 和 0.46 g/L, Fe³⁺ 的萃取率分别为 69.77%, 82.56%, 85.17%, 95.76% 和 96.01%.

因此实验萃取振荡时间取 20 min.

3.2 浸出液萃取脱铁实验

3.2.1 萃取条件

有机相组成 30%(φ) P204-70% 磺化煤油, 相比 1:1, 料液 pH≈1, 振荡时间 20 min, 澄清时间 10 min, 萃取温度 25 °C.

3.2.2 三级萃铁实验结果分析

采用错流萃取, 一级、二级萃取用新鲜萃取剂进行, 结果见表 3, 4.

表 3 浸出液一级萃取实验结果

Table 3 Fe³⁺ extraction results of leaching solution at the first stage

Item	No.	Cu	As	Fe
Metal in raffinate (g/L)	1 [#]	4.41	0.90	0.79
	2 [#]	8.28	1.55	4.56
Metal in organic phase (g/L)	1 [#]	0.008	0.005	11.48
	2 [#]	0.013	0.006	15.32
Extraction rate (%)	1 [#]	≈0	≈0	93.60
	2 [#]	≈0	≈0	77.05

表 4 浸出液二级萃取实验结果

Table 4 Fe³⁺ extraction results of leaching solution at the second stage

Item	No.	Cu	As	Fe
Metal in raffinate (g/L)	1 [#]	4.40	0.89	0.018
	2 [#]	8.27	1.55	0.16
Metal in organic phase (g/L)	1 [#]	0.009	0.006	0.77
	2 [#]	0.009	0.004	4.40
Extraction rate (%)	1 [#]	≈0	≈0	97.65
	2 [#]	≈0	≈0	96.41

从二次萃取结果可以看出, 一级萃取可脱除浸出液中 77%~93% 的铁, 1[#], 2[#] 浸出液中的铁分别由原液的 12.27 和 19.88 g/L 降至 0.79 和 4.56 g/L, Cu, As 几乎未被萃取; 二级萃取后 1[#], 2[#] 浸出液中的残铁分别为 0.018 和 0.16 g/L. 考虑到铁含量已很低, 不论从铁的反萃还是萃取剂消耗的角度看, 均不宜继续采用 1:1 的相比, 实验选定三级萃取相比为 1:3.

当三级萃取相比为 1:3(其他萃取条件与一级萃取相同)时, 结果表明, 1[#], 2[#] 有机相含铁分别为 0.017 和 0.16 g/L, 铁的萃取率分别为 94.21% 和 94.70%.

由于三级萃取有机相含铁少, 而在该萃取条件下, 有机相含铁饱和值为 16.80 g/L, 所以可将三级萃取有机相在下一工序的二级萃取段继续使用, 以提高萃取剂的利用效率, 其中所含的少量 Cu 和 As(Cu: 0.02~0.03 g/L, As: 0.04~0.013 g/L) 可被高含量的铁相取代入水相中加以回收。

三级萃取后 1[#], 2[#] 溶液中的残铁分别只有 1 和 9 mg/L, 对下一步净化后的铜砷液制备高质量的砷酸铜十分有利。

3.2.3 铁的反萃

实验条件: 反萃剂 HCl 5 mol/L, 相比 1:1, 反萃级数二级, 振荡时间 10 min, 澄清时间 5 min, 温度 25 °C.

表 3, 4 中 P204 负载有机相含铁分别为 15.32, 11.48, 4.40 和 0.77 g/L, 采用上述条件反萃后有机相含铁依次为 3.01, 2.05, 0.52 和 0.14 g/L, 反萃取率分别为 80.35%, 82.14%, 88.18% 和 81.82%.

4 结论

(1) 萃铁的较适宜条件为: 有机相组成 30% (φ) P204-70% 磺化煤油, 相比 1:1, 料液 pH \approx 1, 振荡时间 20 min, 澄清时间 10 min, 三级萃取.

(2) 当配制料液中 Fe³⁺ 浓度由 1.13 g/L 增至 35.78 g/L 时, 萃取率由 98.41% 降至 47.13%, 料液中 Fe³⁺ 浓度越高, 铁萃取率越低.

(3) 一级萃取可萃取脱除浸出液中 77%~93% 的铁; 二级萃取后浸出液中铁含量只有 0.018~0.16 g/L, 三级萃取的相比以 1:3 为宜; 三级萃取后浸出液中的残铁含量降为 9 mg/L 以下, 配制液和浸出液萃铁效果基本一致.

(4) P204 对铜精矿浸出液中 Fe³⁺ 的萃取率较高, 对

Cu²⁺, As⁵⁺ 几乎不萃取, 可在低 pH 时将浸出液中 Fe³⁺ 与 Cu²⁺, As⁵⁺ 萃取脱除分离.

(5) 用 5 mol/L HCl 在 25 °C 下反萃 P204 载铁有机相, 铁的反萃率可达 80% 以上.

参考文献:

- [1] Flood H W. Removal of Ferric Iron from Aqueous Solution of Aluminium Salts [P]. US Pat.: 3 586 477, 1971-06-22.
- [2] 田衡水, 唐崇千, 苏元复. 协同萃取法从湿法磷酸中分离铁 [J]. 华东化工学院学报, 1988, 14(5): 544-545.
- [3] 于淑秋. 用叔胺自硫酸铝溶液中萃取除铁 [P]. 中国专利: CN85 100 720, 1987-07-30.
- [4] Alguacil F J. The Extraction of Iron (III) from Aqueous Sulphate Solution by Primene 81R Sulphate [J]. Hydrometallurgy, 1986, 10(1): 45-46.
- [5] 张新, 赵保东, 孙根生, 等. 用萃取法分离包头稀土矿硫酸浸出液中的铁 [J]. 北京科技大学学报, 1996, 1: 78-82.
- [6] 时文中. 关于用 HDEHP 从硫酸体系中液-液萃取分离镍和锌铁的研究 [J]. 信阳师范学院学报, 1995, 2: 176-179.
- [7] 北京矿业研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 95-114.
- [8] 郁强, 滕滕. 界面化学反应控制的萃取动力学研究 [J]. 有色金属 (冶炼), 1981, 5: 29-36.
- [9] 李英敏, 李杰智. P204 液膜体系分离和富集 Fe³⁺ 的传质机理 [J]. 辽宁化工, 1996, 5: 28-29.

Removal of Fe³⁺ by Solvent Extraction with P204 from Bacterial Leaching Solution of Copper Concentrate Ore

XIE Hai-yun, LIU Zhong-hua, CHEN Wen, YIN Shu-biao

(Institute of Technology, Kunming Univ. Sci. & Technol., Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract: Using solvent extraction to separate Fe³⁺ from the leaching solution of arsenic-bearing sulfide copper concentrate ore is an important step of the process for preparing copper arsenate. P204 can extract Fe³⁺ from sulphate solution selectively. Under the conditions of extraction temperature at 25 °C, phase ratio at 1:1, aqueous pH at 1, concentration of P204 in kerosene being 30% (φ), and 3-stage extraction, Fe³⁺ is extracted up to 93%, Cu and As are hardly extracted, and the content of Fe³⁺ in raffinate is under 9 mg/L.

Key words: P204[di(2-ethylhexyl) phosphoric acid]; extraction; Fe³⁺; arsenic; copper; leaching solution