第 14 卷 第 2 期 广 东 有 色 金 属 学 报 Vol.14, No.2
2004 年 11 月 JOURNAL OF GUANGDONG NON-FERROUS METALS Nov. 2004

文章编号：1003 – 7837(2004)02 – 0114 – 04

湿法炼铜中的萃取剂

吕文东[1,2]，郝志峰[1]，王继民[2]

（1. 广东工业大学，广东 广州 510090；2. 广州有色金属研究院，广东 广州 510651）

摘 要：简述了国内外铜萃取剂的类型，对不同类型萃取剂的性能、结构及使用进行了综述.

关键词：铜；湿法冶炼；萃取剂

中图分类号：TF111.3 文献标识码：A

采用‘浸出 – 萃取 – 电积’法从难选、低品位矿中提取铜的湿法冶炼技术正成为金属铜生产的重要方法之一.萃取是湿法炼铜的关键步骤，而萃取剂在萃取过程中起着重要的作用.铜萃取剂作为该技术中的一个重要部分，国外已开展了多年的研究工作，取得不少成果并已形成不同类型、比较完整的系列产品.国内近年来也有一些单位进行相关的工作.

将铜矿石用硫酸或氨水处理后，得到含有铜离子的酸性或碱性浸出液，通过萃取剂与铜离子的络合作用，可使水相中的铜离子进入有机相，再经过进一步的反萃实现铜离子的再生，金属铜的电积，获得精炼铜.一般从铜矿石中提取铜的萃取剂有：酮肟、醛肟、二酮类、三元胺类、醇类和酯类及其复配物.

1 肟 类

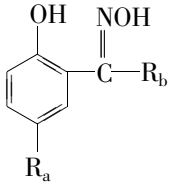
目前，主要使用的铜萃取剂是肟类有机化合物及其复合物.该类化合物具有不能旋转的 C = N 碳氮双键，有顺式和反式两类几何异构体结构，如下式所示：

顺式 反式

由于肟类有机物中的氢原子能被金属原子所置换，而氮原子具有未成对电子，因此可形成一定的螯合环结构.在实际使用中只有反式结构的肟类萃取剂通过氧原子（共价键）、氮原子（配位键）与铜螯合实现对铜离子的萃取.

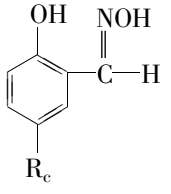
目前所使用的羟基肟主要有酮肟和醛肟两大类[1].

酮肟的结构式为：



其中 R_a 代表饱和脂肪族基团（1 ~ 25 个碳）或乙烯基不饱和基团（3 ~ 25 个碳）；R_b 为饱和脂肪族基团（1 ~ 25 个碳）、乙烯基不饱和基团（3 ~ 25 个碳）或者为烷氧基—OR.

醛肟的结构式为：



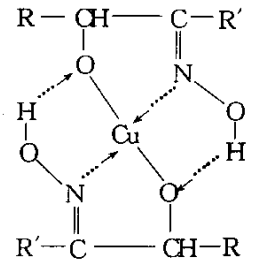
其中 R_c 为饱和脂肪族基团（1 ~ 25 个碳）、乙烯基不饱和基团（3 ~ 25 个碳）或者为烷氧基—OR.

肟与金属铜形成螯合物的结构式为：

收稿日期：2004 – 07 – 05

作者简介：吕文东（1965 – ），男，云南宣威人，高级工程师，在职研究生.

万方数据



工业上常用的国外的铜萃取剂主要有：Henkel 公司的 LIX（Liquid ion exchanger）系列产品、阿希兰化学公司的 Kelex 系列产品、Avecia 公司的 M 系列产品以及美国帝国化学公司的 Cyanex 系列产品，国内的主要有北京矿冶研究院的 BK 系列产品及昆明冶金研究院的 KM 系列产品[2,3]. Henkel 公司的 LIX 系列[4,5]包括烷基取代羟基二苯甲酮肟 LIX65N（2－羟基－5－壬基苯甲酮肟）、含有电子吸收基团取代的二苯甲酮肟 LIX70（2－羟基－3－氯－5－壬基苯甲酮肟）及 LIX54，LIX84，LIX622，LIX984 等，该类萃取剂最大的优点是扩大了萃取铜的 pH 范围，在动力学上加快了萃取铜的速度[6].

阿希兰化学公司的 Kelex 系列产品主要以 Kelex100 和 Kelex120 为代表. 其中 Kelex100 为十二烯基－8－羟基喹啉，随取代基的引入，使分子的空间位阻增加，提高了对铜萃取的选择性. 如在酚基的苯环上引入负电性基团，可使其酸性增强，萃取能力提高；同时由于它与铜离子所形成的螯合物中没有极性大的内氢键存在，因此其油溶性好，对铜的萃取容量大[6].

对于酸性浸出液，普遍采用的肟类萃取剂为酮肟和水杨酸醛肟，可统称为 O－羟芳基肟，如烷基或烷氧基水杨酸醛肟、烷基或烷氧基 O－羟芳基烷基酮肟、O－羟芳基苄基酮肟、O－羟基二苯甲酮肟，它们的混合物的萃取效果优于单一萃取剂[7]. O－羟芳基肟可与被萃取的金属离子形成螯合物而实现金属的提取. 对于萃取平衡而言，pH 高有利于螯合物的形成和金属的萃取，但形成金属螯合物的同时将产生酸并导致溶液 pH 降低，而 O－羟芳基肟具有从 pH 低或含铜量高的水溶液中螯合金属离子的强作用力.

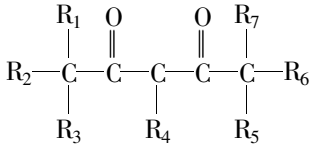
对于含铜高的溶液的有效萃取以及快速的铜反萃是烷基水杨酸醛肟及其混合物的一个显著的特点. 例如 5－壬基水杨酸醛肟和 5－庚基水杨酸醛肟，特别是 5－壬基水杨酸醛肟等具有不同支链壬基基团的构象差异的复合物. 肟的用量由浸出液中铜离子的浓度及具体工艺决定.

2　二酮类

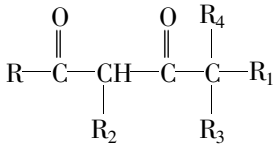
β－二酮类萃取剂常用于碱性溶液或氨水溶液中，通过液－液离子交换来提取铜[8].

最早采用的 β－二酮具有直链脂肪结构，如 1－苯基－3－异庚基－1，3－丙二酮. 但是该萃取剂存在一定的弊端，如在过滤中由于在有机相中引入具有协同作用的表面活性物质，如酮与氨反应生成的酮亚氨等，导致铜的提取容量和提取效率降低. 采用具有高位阻结构的 β－二酮可改善上述不足，如 1－苯基－3－（1－新烷基）－1，3－丙二酮，即在 β－二酮结构中引入具有一定空间位阻的叔碳、芳基、烷芳基等[9].

典型的具有位阻结构的 β－二酮作为萃取剂，其结构通式分别为式（1）和式（2）：



（1）



（2）

式（1）中 R_1，R_2，R_3 可相同或不同，R_5，R_6，R_7 可相同或不同，均为 H、芳基、烷芳基；R_4 为 H 或给电子基团如 Cl，N，CN 等.

式（2）中 R 可为酚基、烷基酚；R_1 为烷基；R_2 为 H 或吸电子基团，如 Cl，N，CN 等；R_3，R_4 均为 H、烷基（1～8 个碳）、烷芳基（7～14 个碳），且可相同或不同.

采用具有高位阻的 β－二酮作为萃取剂，可选用脂肪族或芳香族有机试剂作溶剂，如煤油、苯、甲苯、二甲苯等，其闪点至少为 45℃，水溶性为 0.1%，使用的二酮溶液的质量分数为 20%～30%.

3　三元胺

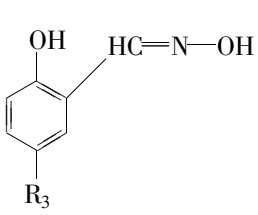
采用三元胺作为萃取剂也可以实现铜离子的有效萃取，如采用支化氧肟酸 LIX1104 萃取铜离子，通过支链和链长度的调节，可得到在有机溶剂中溶解度高和在酸性条件下稳定性高的萃取剂[10].

万方数据

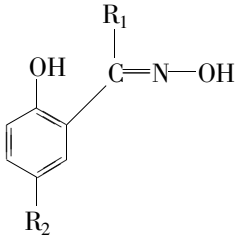
4 复合类

4.1 酮肟与醛肟

酮肟和醛肟的复配是复合类萃取剂中的最重要的一类,也是应用最多的一类[11].目前最典型的代表是 LIX984,其结构式如下:



羟醛肟



羟酮肟

式中 R_1,R_2,R_3 分别代表饱和碳链[12].

LIX984 是体积比为 1∶1 的 LIX860(醛肟)和 LIX62(酮肟),在高闪点煤油中的混合物.该种混合物有协萃作用,兼有醛肟的萃取性能和酮肟优良的反萃取性能.

由 LIX984 和煤油组成的萃取剂,具有较好的萃取及反萃性能,具体性能指标[12]列于表 1.

表 1 LIX984 铜萃取剂的性能指标

Table 1 Performance indexes of LIX984

项目名称	指标
最大铜负载/($g\cdot L^{-1}$)	5.1~5.4
萃取铜/铁选择性	≥2000
萃取相分离时间/s	≤70
铜的净传递量/($g\cdot L^{-1}$)	≥2.75
反萃取相分离时间/s	≤80

4.2 肟与 β-二酮

β-二酮和肟的混合使用有 2 种方法,一种是先采用二酮萃取,再采用肟作进一步的处理;另一种是两者同时使用[13].

关于 β-二酮与肟类萃取剂之间的协同作用是否存在,有报道指出二者之间并没有明显的协同增效作用,只有采用强和弱的萃取剂时,这种协同作用才可能存在.肟可作为 β-二酮萃取剂的促进剂,此时肟的添加量以摩尔百分数计为 0.5%~5%.如果用肟做为酮萃取剂的促进剂,它主要与二酮形成羟基或烷氧基,有利于提高铜从有机溶剂中的萃取速度.

此外,β-二酮与肟复配使用时,以体积百分数计,肟的用量为 5%~30%,二酮的用量为 10%~60%.

万方数据

4.3 酮肟复配

酮肟除了与醛肟、二酮等配合使用外,不同种类的酮肟也可配合使用,达到协同增效的作用.研究发现,在羟基羟甲基酮肟间存在明显的协同动力学加速作用[14].

该类工业品主要有 Henkel 公司的 LIX 系列产品 如二苯甲酮肟与脂肪族 α-羟基肟的复合物 LIX64,LIX64N(2-羟基-5-十二烷基苯甲酮肟和 2-羟基-5-壬基苯甲酮肟);LIX71,LIX73 为二苯甲酮肟与吸电子取代二苯甲酮肟的复配物(2-羟基-5-壬基 苯甲酮肟和 2-羟基-3-氯-5-壬基苯甲酮肟),二者均是在苯环上增加一个具有拉电子能力的基团,使酚羟基的酸性增强,因此该类萃取剂能从中等酸性或低酸度含铜高的溶液中萃取铜.

4.4 肟与其它化合物的配合使用

肟还常与其它试剂配合使用,共同用于铜离子的萃取.例如 Henkel 公司的 LIX 系列产品:LIX34 和 LIX54 是混合烷芳基磺酰胺喹啉与 β-二酮所得;LIX605 为 2-羟基-5-壬基苯甲醛肟添加壬基苯酚的复合物;LIX622 和 LIX6022 为 2-羟基-5-十二烷基苯甲醛肟和三癸醇分别按体积比约 4∶1 和 1∶1 的比例添加所得[16].Acorga 公司系列产品 PT-5050,主要是 2-羟基-5-壬基苯甲醛肟和三癸醇,以质量比为 2∶1 的复合物.阿希兰化学公司的 Kelex100 和 Kelex120,分别选 {7-[3-(5,5,7,7-四甲基-1-辛基)]-8-羟基喹啉} 及其壬基苯酚作添加剂[15].

5 结 语

近几十年来,国内外对铜萃取剂进行了深入研究,形成了一系列产品.对于我们这样一个铜资源相对不足的国家,大力开发具有自主知识产权的铜萃取剂,完善湿法炼铜工艺,对充分利用现有资源,促进国民经济进一步发展有着深远的意义.

参考文献:

[1] Eskuchen R, Heinrichs E. Ketoximes, processes therefore, and copper extraction process[P]. US Pat 6342635, 2002-01-19.

[2] 马倩玲. 从环保角度看 BK-992 铜萃取剂的应用前景[J]. 矿冶, 2003, 12(3): 83-85.

[3] 王红鹰，邓伟. 铜萃取剂 KM 的萃取性能研究[J]. 湿法冶金，2003，(3)：45 – 48.

[4] Swanson R R. Liquid – liquid recovery of copper values using alpha-hydroxy oximes[P]. US Pat：3224873，1965 – 12 – 21.

[5] Swanson R R. Compositions containing phenolic oximes and certain alpha – hydroxy aliphatic oximes [P]. US Pat：3592775，1971 – 07 – 31.

[6] Mackay K D，Sierakoski. Solvent extraction [P]. EP：0085522，1983 – 10 – 10.

[7] Navarro P，Alguacil F J. Extraction of copper from sulphate solutions by LIX 864 in escaid 100[J]. Minerals Engineering，1999，12(3)：323 – 327.

[8] Mackay K D，Rogier E R. Beta – diketones and the use thereof as metal extractants[P]. US Pat：4175012，1979 – 11 – 20.

[9] Kordosky G A，Virnig M J. Improved beta – diketones for the extraction of copper from aqueous ammoniacal solutions[P]. EP：1170389，2002 – 01 – 09.

[10] Tait B K，Mdlalose K E，Taljaard I. The extraction of some metal ions by LIX1104 dissolved in toluene[J]. Hydrometallurgy，1995，38：1 – 6.

[11] Eskuchen R，Heinrichs E. Ketoximes，Processes therefore，and copper extraction process[P]. US Pat：6342635，2002 – 01 – 29.

[12] King James A. Solvent extraction process for recovering copper from copper – containing[P]. US Pat：5895633，1999 – 04 – 20.

[13] Sierakoski J M. Copper recovery process[P]. Aust Pat：668358，1996 – 05 – 02.

[14] Joe Edwin G，Ritcey G M. Mixed extractant and process for separating copper from cobal and nickel in acid medium[P]. US Pat：3455680，1969 – 07 – 15.

[15] Cronberg A，Harlage J. Solvent extraction process for the recovery of copper values[P]. US Pat：3725046，1973 – 04 – 03.

Extractants in the copper hydrometallurgy

LU Wen-dong[1,2]，HAO Zhi-feng[1]，WANG Ji-min[2]

(1. *Guangdong University of Technology*，*Guangzhou* 510090，*China*；2. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals*，*Guangzhou* 510651，*China*)

Abstract：Types of copper extractants at home and abroad are introduced in this paper. Then the performance，structure and use for different copper extractant are also summarized.

Key words：copper；hydrometallurgy；extractants

万方数据