

文章编号:1673-9981(2007)02-0143-04

N910 从氨性溶液中萃取铜的研究

陈晓东, 唐维学, 麦丽碧

(广州有色金属研究院分析测试中心, 广东 广州 510651)

摘要: 用 N910 从氨/氯化铵水溶液中萃取铜, 研究了萃取时间、平衡水相 pH、萃取剂 N910 的浓度、温度等因素对铜萃取率的影响, 求得 N910 萃取铜的过程热效应 $\Delta H = 3.7 \text{ kJ/mol}$, 提高硫酸浓度可提高铜的反萃取率。

关键词: N910; 铜; 溶剂萃取

中图分类号: O62

文献标识码: A

一般采用沉淀法从排放废液中回收有价金属, 但是该方法会产生新的垃圾, 而且产品质量并不能总是达到要求, 这就需要采用新的技术来处理排放废液。由于溶剂萃取法既能提取、分离和浓缩金属离子, 也可快速地处理大量废液。所以, 溶剂萃取法在废物处理和回收方面具有广阔的应用前景。目前, 溶剂萃取法已应用于处理铜氨废液^[1]。

本文用 N910/煤油从氨/氯化铵溶液中萃取铜, 研究了在不同条件下 N910 对铜的萃取及反萃取行为。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 梅特勒-托利多 Delta 320-S 型 pH 计; 赛多利斯 BS 124S 型电子天平; 国华 8002 型恒温水浴振荡器; 721 型分光光度计等。

试剂: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); 双环己酮草酰二脲 (分析纯); 硼酸 (分析纯); 硫酸 (分析纯); N910 (工业纯); 煤油等。

1.2 实验方法

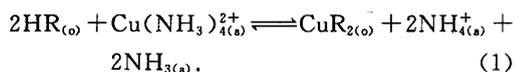
将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于蒸馏水中, 配制成 Cu^{2+} 浓

度不同的溶液 (Cu^{2+} 水相), 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 调节溶液的 pH。用煤油做稀释剂, 即 N910 的有机相, 萃取剂 N910 的浓度以占有机相的体积分数计。量取等体积的有机相和水相放入分液漏斗中, 在恒温振荡器中恒温 10min 后, 预置萃取时间, 待静置分相后, 用双环己酮草酰二脲比色法分析水相中 Cu^{2+} 的浓度。用一定浓度的 H_2SO_4 溶液反萃取负载有机相, 有机相中的 Cu^{2+} 浓度用差减法计算。

2 实验结果与讨论

2.1 实验原理

N910 属于脲类化合物, 脲类化合物从氨溶液中萃取铜可用式(1)表示^[2]:



式(1)中: HR 表示萃取剂脲分子; (a) 和 (o) 分别表示水相和有机相。

2.2 萃取时间对铜萃取的影响

水相中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 1.2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 10.2$, 煤油有机相中 $\varphi(\text{N910}) = 1\%$, 将二者等体积混合, 萃取 0.5~10 min, 研究萃取时间对铜萃取率的影响, 图

收稿日期: 2006-08-10

作者简介: 陈晓东(1980-), 男, 湖北荆门人, 硕士。

1 为萃取时间与铜萃取率的关系曲线图。

由图 1 可见,随着萃取时间的延长,铜萃取率增加;当萃取时间为 3 min 时,铜萃取率达到 86.95%,萃取基本达到平衡.这表明 N910 萃取铜的速率较快.

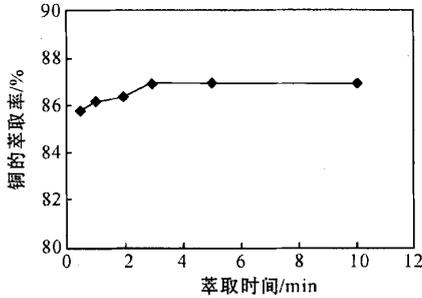


图 1 萃取时间对铜萃取率的影响
Fig. 1 Effect of time on Cu extraction

2.3 pH 对铜萃取的影响

在水相中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 1.2\text{g/L}$, $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.2\text{mol/L}$, 煤油有机相中 $\varphi(\text{N910}) = 1\%$, 水相 pH 为 8.5~11 及 30°C 的条件下,研究水相 pH 对铜萃取率的影响.图 2 为溶液 pH 对铜萃取的影响曲线图.由图 2 可知,当 $\text{pH} < 9.97$ 时,随着 pH 值的增加,分配比增加;当 $\text{pH} > 9.97$ 时,随着 pH 值的增加,分配比反而下降.由此确定,萃取铜的最佳 pH 为 9.97.

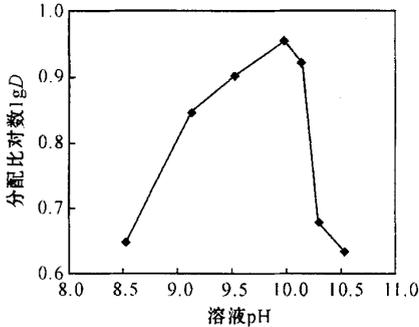
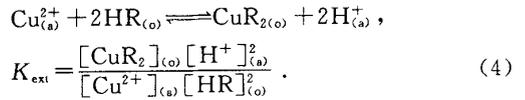
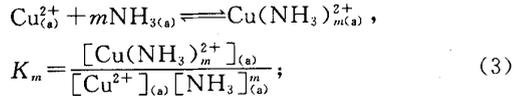
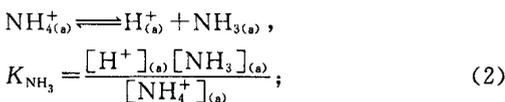


图 2 溶液 pH 对铜萃取的影响
Fig. 2 Effect of pH on Cu extraction

N910 从氨溶液中萃取 Cu^{2+} 时,存在下列平衡^[3]:



由式(2)~(4)可知,当溶液中存在 NH_3 时,由于氨与铜离子的配位作用,使溶液中自由的 Cu^{2+} 浓度降低,因而影响到铜的萃取率.考虑以上几个平衡,则该萃取体系的分配比 D 为:

$$D = \frac{[\text{CuR}_2]_{(o)}}{[\text{Cu}^{2+}]_{(a)}} = \frac{[\text{CuR}_2]_{(o)}}{\sum [\text{Cu}(\text{NH}_3)_m^{2+}]_{(a)}}. \quad (5)$$

将式(2)~(4)代入式(5)中得到:

$$D = \frac{K_{\text{ext}}[\text{HR}]_{(o)}^2}{\sum [K_{\text{NH}_3}^m K_m [\text{H}^+]_{(a)}^{2-m} [\text{NH}_4^+]_{(a)}^m]}. \quad (6)$$

对式(6)两边取对数,当 $[\text{HR}]$ 和 $[\text{NH}_4^+]$ 恒定时,以 $\lg D - \text{pH}$ 微分得到:

$$\left[\frac{\partial \lg D_{\text{Cu}}}{\partial \text{pH}} \right]_{\text{HR}, \text{NH}_4^+} = 2 - m_{\text{av}}. \quad (7)$$

式(7)中的 m_{av} 表示溶液中 Cu^{2+} 的平均配位数.分配比的对数 $\lg D$ 随水相 pH 的变化是一条曲线.根据式(2)~(4)可知,随着 pH 的增加,三个平衡都向右移动.由式(3)可以看出, pH 的增加对萃取是不利的,会使萃取率下降.由式(4)可知, pH 的增加,萃取率将会增大.两者的影响正好相反,所以在图 2 中会出现一个极大值.

2.4 萃取剂浓度对铜萃取的影响

在水相中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 1.06\text{g/L}$, $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 0.2\text{mol/L}$, $\text{pH} = 10.23$, 有机相中 $\varphi(\text{N910})$ 为 0.5%~10% 的条件下,研究萃取剂浓度对铜萃取率的影响(图 3).由图 3 可知,随着萃取剂浓度的增大,铜的萃取率增加;当 $\varphi(\text{N910}) = 5\%$ 时,

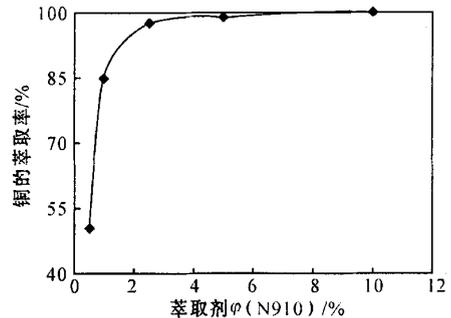


图 3 N910 浓度对铜萃取的影响
Fig. 3 Effect of N910 concentration on Cu extraction

铜基本被萃取完. 这表明 N910 对铜具有很强的萃取能力.

2.5 温度对铜萃取的影响

在水相中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 1.2 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 10.23$, 有机相中 $\varphi(\text{N910}) = 1.5\%$ 及 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 的条件下, 研究温度对铜萃取率的影响(图 4). 由图 4 可知, $\lg D$ 与 $1/T$ 成线性关系, 萃取体系的温度升高, 分配比升高. 表明 N910 萃取铜是一个吸热过程. 根据热力学公式^[4]:

$$\left[\frac{\partial \log D}{\partial (1/T)} \right] = -\frac{\Delta H}{2.303R} \quad (8)$$

可知, 通过直线的斜率可求得萃取反应的热效应 $\Delta H = 3.7 \text{ kJ/mol}$. Alguacil F. J.^[5] 曾进行过类似萃取铜的研究, 也证实该过程为吸热过程, 反应的 $\Delta H = 16.4 \text{ kJ/mol}$. 所以用 N910 萃取铜时, 可通过适当提高温度来提高铜的萃取率.

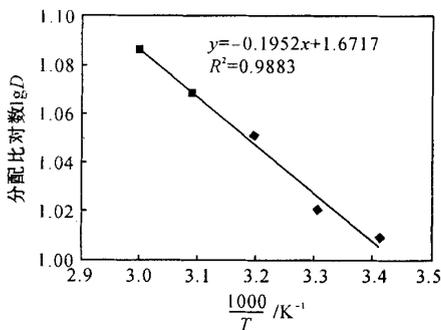


图 4 温度对铜萃取的影响

Fig. 4 Effect of temperature on Cu extraction

2.6 铜的反萃取

煤油有机相中 $\varphi(\text{N910}) = 1\%$, 负载铜为 0.87 g/L , 水相与有机相的体积比为 $V(a) : V(o) = 1 : 1$, 萃取时间为 50 min , 用不同浓度的硫酸进行铜的反萃取, 图 5 为不同浓度的硫酸与铜的反萃取率的关系曲线图. 由图 5 可知, 随着硫酸浓度的增大, 铜的反萃取率增大. 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ 时, 铜的反萃取率为 90% 以上; 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \text{ mol/L}$ 时, 铜的反萃取率为 99% 以上. 所以, 提高硫酸的浓度可以增大铜的反萃取率. 但是, 应该考虑反萃取的要求、经济效益及设备保护等方面的因素, 合理确定硫酸浓度. 经反萃后的 N910 可以重复使用.

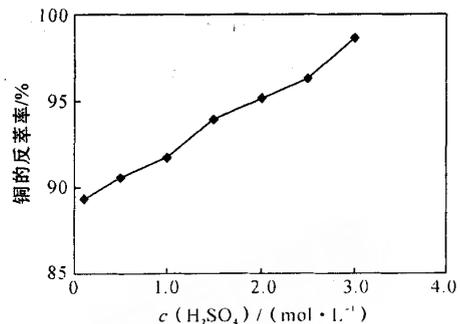


图 5 H_2SO_4 浓度对铜反萃取的影响

Fig. 5 Effect of H_2SO_4 concentration on Cu stripping

3 结论

用 N910 萃取铜, 当萃取时间为 3 min 时, 萃取基本达到平衡; 萃取的最佳 pH 为 9.97 ; 含 Cu^{2+} 1.06 g/L 的溶液只需用浓度 5% 的 N910 就能萃取完全, N910 对铜有较强的萃取能力; 在萃取体系温度为 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 时, N910 对 Cu^{2+} 的萃取过程是吸热过程, 实验测得 $\Delta H = 3.7 \text{ kJ/mol}$, 可通过适当提高萃取温度来提高铜的萃取率; 可用硫酸做反萃剂, 通过提高硫酸的浓度来提高反萃率, 对含 Cu^{2+} 0.87 g/L 的负载有机相, 当硫酸浓度为 3 mol/L 时, 反萃基本完全.

参考文献:

- [1] ALGUACIL F J. Recovery of copper from ammoniacal/ammonium carbonate medium by LIX 973N [J]. Hydrometallurgy, 1999, 52:55-61.
- [2] ALGUACIL F J, ALONSO M. The effect of ammonium sulphate and ammonia on the liquid-liquid extraction of zinc using LIX54 [J]. Hydrometallurgy, 1999, 53: 203-209.
- [3] ALGUACIL F J, COBO A, ALONSO M. Copper separation from nitrate/nitric acid media using acorga M5640 extractant; part I. solvent extraction study [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 85:259-263.
- [4] 陈晓东, 李平, 乐善堂. N235 萃取 Cr(VI) 的研究 [J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2006, 5(2): 70-74.
- [5] ALGUACIL F J, COBO A. Extraction of nickel from ammoniacal/ammonium carbonate solutions using acorga M5640 in iberfluid [J]. Hydrometallurgy, 1998, 50: 143-151.

Study on extraction of copper with N910 from ammoniacal/ammonium chloride solutions

CHEN Xiao-dong, TANG Wei-xue, MAI Li-bi

(Analytical and Testing Research Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The extraction performance of copper(II) with N910 from ammoniacal/ammonium chloride solutions was studied. The influence of equilibration time, equilibrium pH, extractant concentration, temperature on copper(II) extraction was tested. The value of ΔH of the process was calculated to be 3.7 kJ/mol. Copper(II) stripping can be raised by raising H_2SO_4 concentration.

Key words: N910; copper; solvent extraction