

文章编号:1674-9669(2024)06-0848-08 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.06.008

引文格式:朱山,龙森,胡久刚,等.含铜溶液中钙、锌等杂质的萃取分离工艺研究[J].有色金属科学与工程,2024,15(6):848-855.

## 含铜溶液中钙、锌等杂质的萃取分离工艺研究

朱山<sup>\*1</sup>, 龙森<sup>1</sup>, 胡久刚<sup>2</sup>, 李松<sup>1</sup>, 胡江良<sup>1</sup>

(1. 六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553000; 2. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:**目前应用于铜浸出液中铜与钙等杂质的分离的溶剂萃取法是工业上应用最广、成熟度较高的方法,仍然存在萃取率低、铜与杂质分离系数低、萃取平衡时间长、反萃困难等问题。因此,本文将磷酸三丁酯(TBP,T)和(2-乙基己基)磷酸单-2-乙基己基酯(P507,HP)组成的协同萃取体系应用于含铜酸性溶液中钙、锌的除杂,考察萃取体系组成、萃取时间、萃取温度、萃取相比( $V_O/V_A$ )、氯离子浓度等因素对钙、锌萃取分离性能的影响。结果表明:该萃取体系相比于单一萃取剂能够同时选择性地萃取钙、锌,并显著提高了铜与钙、锌的萃取分离系数。在协同萃取剂TBP-P507总浓度为1.5 mol/L、TBP摩尔比为0.4、萃取时间5 min、萃取温度30 °C、 $V_O/V_A=2/1$ 、水相中氯离子总浓度为4 mol/L的条件下,钙、锌萃取率分别为94.69%和85.20%,而铜萃取率仅为2.56%,此时钙铜、锌铜分离系数分别为570.81和188.26。斜率法研究结果表明钙、锌萃合物组成可能为 $\{M \cdot 2[T]_{(O)} \cdot 2[P]_{(O)}\}$ (其中M代表Ca和Zn)。

**关键词:**钙锌萃取分离;TBP;P507;萃取工艺优化;萃合物组成

**中图分类号:**TF09 **文献标志码:**A

## Study on extraction and separation technology of calcium and other impurities in copper-containing solution

ZHU Shan<sup>\*1</sup>, LONG Miao<sup>1</sup>, HU Jiugang<sup>2</sup>, LI Song<sup>1</sup>, HU Jiangliang<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University, Liupanshui 553000, Guizhou, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** At present, the solvent extraction method, which is the most widely used and highly mature purification separation method in industry, still faces problems such as low extraction rate, low separation coefficient between copper and impurities, long extraction equilibrium time, and difficulty in reverse extraction in the separation of calcium and other impurities in copper leaching solution. Therefore, this article proposed to apply a synergistic extraction system composed of tributyl phosphate (TBP, T) and (2-ethylhexyl) phosphate mono-2-ethylhexyl ester (P507, HP) to the extraction and separation of calcium and zinc in acidic solutions containing copper. The effect of factors such as extraction system composition, extraction time, extraction temperature, extraction ratio ( $V_O/V_A$ ), and chloride ion concentration on the extraction rate of calcium and zinc was studied. The results indicated that the synergistic extraction system could selectively extract calcium and zinc simultaneously and significantly improve the extraction separation coefficient of copper and calcium and zinc compared with a single extraction agent. Under

收稿日期:2023-11-08;修回日期:2023-11-29

**基金项目:**六盘水师范学院培育项目(LPSSY2023KJZDPY05);六盘水市科技局项目(52020-2023-0-2-17);贵州省教育厅自然科学研究重点领域项目(黔教合KY字[2020]049);贵州省六盘水师范学院院士工作站项目(黔科合平台人才[2019]5604号);贵州省煤炭洁净利用重点实验室项目(黔科合平台人才[2020]2001);贵州省一流专业项目(GZSylzy202103);贵州省高等学校煤炭产业碳中和工程研究中心(黔教技[2023]044号);贵州省教育厅项目(黔教技[2023]087号)

**通信作者:**朱山(1989—),博士,教授,主要从事溶剂萃取及其机理方面的研究。E-mail:zhushan19890830@163.com

the conditions of a total concentration of 1.5 mol/L TBP-P507 in the synergistic extraction system, a TBP molar ratio of 0.4, extraction time of 5 min, extraction temperature of 30 °C,  $V_O/V_A=2/1$ , and a total chloride ion concentration of 4 mol/L in the aqueous phase, the extraction rates of calcium and zinc were 94.69 and 85.20 while the copper extraction rate was only 2.56%. At this time, the separation coefficients of calcium copper and zinc copper were 680.47 and 219.46, respectively. The slope method research results indicated that the composition of the calcium zinc extraction complex might be  $\{M \cdot 2[T]_{(o)} \cdot 2[P]_{(o)}\}$  (where M represents Ca and Zn).

**Keywords:** extraction separation of calcium and zinc; TBP; P507; extraction process optimization; composition of extracted complex

现有低品位复杂矿物中铜资源的回收利用,多采用湿法冶炼工艺,其浸出液不可避免地会含有钙、锌和铁等杂质。这些杂质易在产品表面或生产设备表面结晶析出,不仅堵塞管道、阻隔传热,导致生产无法正常进行,还可与铜产品一起结晶,降低产品质量。当钙、锌和铁等离子的浓度富集到一定程度时,因结晶可导致生产无法正常进行、电流效率下降及能耗增加等问题<sup>[1-3]</sup>。因此,获得合格的铜产品的关键在于对浸出液中杂质的深度净化,尤其是含铜酸性溶液中锌、钙的除杂尤为困难,一直是国内外铜湿法冶金工艺的重要研究方向<sup>[4-5]</sup>。随着高品位硫化铜矿的逐渐减少,铜湿法冶金浸出液中钙、锌等杂质的有效去除已成为铜湿法冶金工艺成功应用的关键之一<sup>[6]</sup>。目前,针对铜湿法冶金浸出液中钙、锌等杂质的去除,工业上应用最广、成熟度较高的净化分离方法为溶剂萃取法<sup>[7-8]</sup>。国内外学者对多金属复杂溶液中钙、锌等杂质的萃取分离,以 TBP、P204、P507 等作为萃取剂做了大量研究工作<sup>[9-19]</sup>,并取得了一定成效。

陈静等<sup>[9]</sup>研究了采用 P507-Cyanex272 协萃体系从电解锰合格液中萃取分离锰、镁、钙元素,在水相 pH=4.5、有机相皂化率 50%、萃取相比  $V_O/V_A=2.5:1$ 、萃取剂体积分数 30%、萃取温度 35 °C、混合时间 5 min、Cyanex272 占比 60% 条件下,锰、镁、钙萃取率分别为 64.28%、15.77% 和 16.24%,该体系对钙的萃取率比较低。张睿等<sup>[10]</sup>研究了用 P204、P507 萃取分离赤泥浸出液中的铁、钙,当以 P204 为萃取剂时,Fe<sup>3+</sup>萃取率为 94.29%,Ca<sup>2+</sup>萃取率为 5.07%;当以 P507 为萃取剂时,Fe<sup>3+</sup>萃取率可达 99.67%,Ca<sup>2+</sup>萃取率为 1.95%,上述体系虽然能够较好地实现钙、铁分离,但钙萃取率低。李虎平等<sup>[11]</sup>和李艳容<sup>[12]</sup>采用溶剂萃取法探究了从硫酸镁废水中除钙的工艺优化,该研究中,选用了 260# 溶剂油(磺化煤油)作为稀释剂,以 P507 为萃取剂(体积分数为 50%),在初始料液 pH 为 3~4、有机相皂化率为 30%、萃取相比( $V_O/V_A$ )为 1:1、萃取时间 3 min 及室温萃取条件下,Ca<sup>2+</sup>的一级萃取率高达 70% 以上,但在萃取前需要对有机相进行皂

化,工艺流程长,萃取率偏低,且单一萃取剂一次只能萃取分离一种元素。

国内外学者<sup>[14-17]</sup>采用 TBP 为萃取剂从溶液中萃取分离 Zn<sup>2+</sup>,优化了其萃取分离工艺,获得了较好的分离效果,并采用斜率法获得了其萃合物组成,虽然能够实现对锌的萃取,但仍然存在锌萃取率偏低(最佳萃取率仅为 80% 左右)、萃取平衡时间长(40 min 以上)等问题。邬建辉等<sup>[18]</sup>采用 P507 实现了硫酸镍溶液中铜、锌、钴的选择性萃取分离,铜、锌、钴的萃取率均达到 90% 以上,但是无法实现铜与锌的有效分离。李衍林等<sup>[19]</sup>以 M5640 为萃取剂,直接从湿法炼锌还原浸出液中萃取分离回收铜,提高铜回收率,能够实现铜、锌的有效分离,铜锌分离系数达到 4 080,但是萃取级数长,需要经过 4 级萃取,导致其工艺流程冗长。

综上所述,现有萃取工艺在低品位复杂矿物浸出液中铜与钙、砷等杂质离子的分离富集时仍然存在萃取率低、铜与杂质分离系数低、萃取平衡时间长、反萃困难等问题。基于上述分析,本文拟将 TBP-P507 协同萃取体系应用于多金属酸性溶液中铜与钙、锌的分离,优化其萃取分离工艺,并采用斜率法对钙、锌萃取机理进行初步探究,从而为该协同萃取体系应用于铜湿法冶金中钙、锌杂质的净化分离提供技术参考。

## 1 实验部分

### 1.1 有机相和水相溶液的配制

萃取剂(有机相)的配制:首先确定萃取剂总摩尔比,通过计算称量后配制不同浓度、不同物质的量比例的 TBP-P507 萃取体系。称取一定质量的 P507 和 TBP,以磺化煤油作稀释剂,转移至相应容积的容量瓶中,并加入足够的稀释剂定容,充分摇匀,储存备用。

实验原液的配制(水相):本文所用的原料液是模拟金川公司铜废电解液(铜离子浓度约 40 g/L,锌

离子浓度约1 g/L, 钙离子浓度约0.5 g/L), 采用相应试剂配置获得。称取100 g氯化铜、2 g氯化锌、1.4 g氧化钙分别置于烧杯中, 加入少量的盐酸(质量分数为37%)或者去离子水进行溶解, 再将溶解后的溶液逐个转入容量瓶(1 L), 加入去离子水定容, 并调节溶液pH为0.5。由此得到的原液即水相, 备用。

## 1.2 实验方法

实验在100 mL带有塞子的锥形瓶中进行, 按一定摩尔分数比将TBP与P507配制成一定浓度混合萃取剂, 并与含一定氯离子浓度的水相混合, 控制相比为一定值, 将100 mL带有塞子的锥形瓶置于恒温水浴锅中, 调节温度至设定值, 磁力搅拌萃取一定时间, 萃取反应结束后静置3 min, 分液, 得萃余液和负载有机相。

## 1.3 分析方法

本文中, 所有的水相金属离子浓度均采用电感耦合等离子体发射光谱仪(法)(即ICP-OES)进行分

析, 有机相中金属离子浓度均采用差减法计算得到<sup>[20]</sup>。萃取分配比( $D$ )、萃取率( $E$ )及萃取分离系数( $\beta$ )分别按式(1)~式(3)计算得到:

$$D = \frac{\text{有机相中金属离子的浓度}}{\text{萃余液中金属离子的浓度}} \quad (1)$$

$$E = \frac{\text{有机相中金属离子总量}}{\text{原料液中金属离子总量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta_{A/B} = \frac{A \text{ 离子的萃取分配比}}{B \text{ 离子的萃取分配比}} \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 萃取体系组成对铜、钙、锌萃取性能的影响

萃取过程中将不同萃取剂浓度、不同TBP摩尔比的协同萃取体系与水相混合于20℃的恒温水浴锅中搅拌萃取3 min, 萃取过程中恒定萃取相比 $V_o/V_a$ 为2:1, 水相中氯离子浓度为2 mol/L, 结果如图1和图2所示。

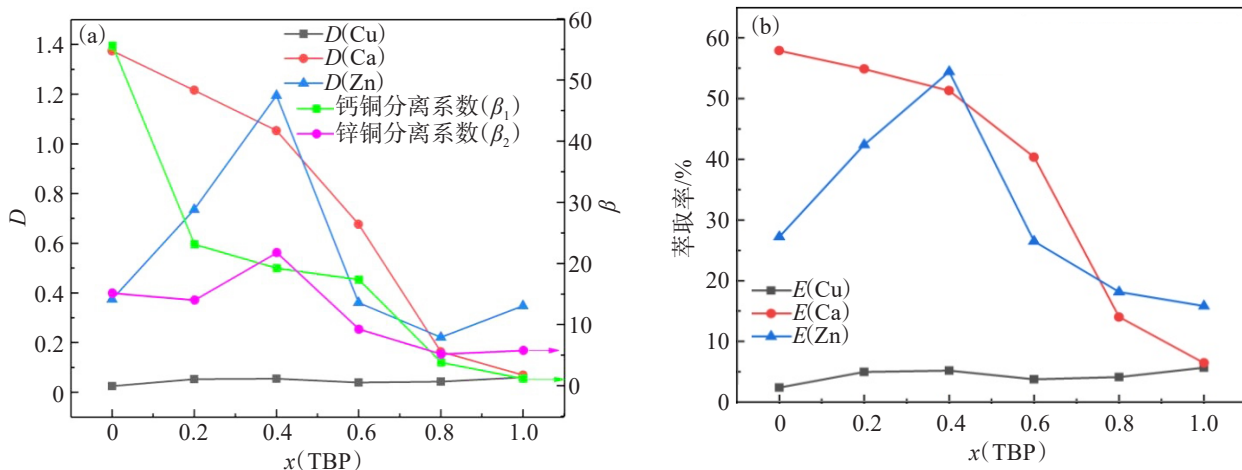


图1  $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=0.15 \text{ mol/L}$  时, TBP 摩尔分数比对铜、钙、锌分离性能的影响: (a)  $D$  和  $\beta$ ; (b)  $E$

Fig.1 Effect of TBP molar fraction on the separation performance of copper, calcium, and zinc at

$C(\text{TBP})+C(\text{P507})=0.15 \text{ mol/L}$ : (a)  $D$  and  $\beta$ ; (b)  $E$

由图1和图2可以看出, 当萃取剂总浓度 $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=0.15 \text{ mol/L}$ 或 $1.5 \text{ mol/L}$ 时, 钙的萃取分配比和钙铜分离系数均随着协同萃取体系中TBP的摩尔分数的增大呈减小的趋势。当P507的摩尔分数为100%, 总浓度为 $1.5 \text{ mol/L}$ 时, 钙的萃取分配比为43.67, 此时钙的萃取率也达到最大值(97.76%), 但此时锌的萃取率和萃取分配比均较小。当 $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=0.15 \text{ mol/L}$ 或 $1.5 \text{ mol/L}$ 时, 随着TBP摩尔分数的增大, 锌的萃取分配比和锌铜分离系数, 呈现先上升后下降, 然后又上升的趋势。当 $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.50 \text{ mol/L}$ 且TBP摩尔比为0.4时, 锌萃取分

配比、萃取率和锌铜分离系数均达到最大值分别为4.45、81.66%和254.53。TBP与P507所组成的协同萃取体系, 无论萃取剂总浓度为 $0.15 \text{ mol/L}$ 还是 $1.5 \text{ mol/L}$ , 对铜的萃取率都极低, 最高的萃取率仅为5.69%, 表明该体系有利于钙与铜、锌与铜的分离。

虽然随着TBP摩尔分数的增加, 钙萃取率有所降低, 但在TBP摩尔比为0.4时, 钙的萃取率仍为91.64%, 同时锌的萃取率也达到81.66%, 且铜的萃取率低至1.72%, 此时钙铜、锌铜分离系数分别为626.87和254.53, 对钙、锌都表现出了极优的萃取分离性能。此后继续增加TBP的摩尔比, 钙、锌萃取率



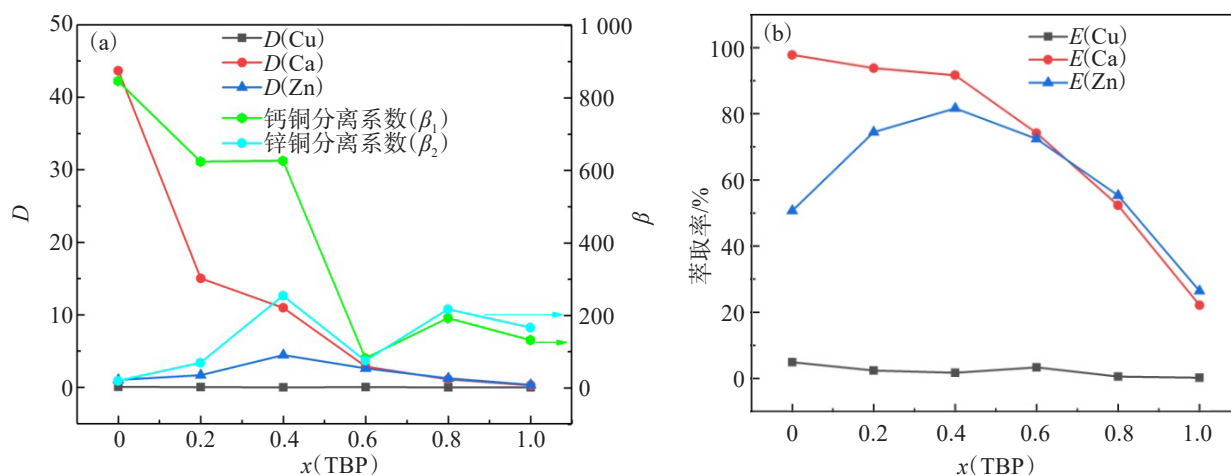


图2  $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.5 \text{ mol/L}$  时, TBP 摩尔分数比对铜、钙、锌分离性能的影响: (a)  $D$  和  $\beta$ ; (b)  $E$

Fig.2 Effect of TBP molar fraction on the separation performance of copper, calcium, and zinc at  $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.5 \text{ mol/L}$ : (a)  $D$  and  $\beta$ ; (b)  $E$

及钙铜、锌铜分离系数显著降低。因此,综合考虑萃取体系对铜、钙、锌的萃取性能及钙铜、锌铜分离系数的影响,本文选择较优的萃取剂总浓度为  $1.5 \text{ mol/L}$ , TBP 摩尔分数选择为  $0.4$ 。

## 2.2 萃取时间对铜、钙、锌萃取率及钙铜、锌铜分离系数的影响

萃取过程中恒定总萃取剂浓度为  $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.5 \text{ mol/L}$ 、TBP 摩尔比为  $0.4$ 、水相氯离子浓度为  $2 \text{ mol/L}$ 、萃取  $V_0/V_A$  为  $2:1$ , 在  $20^\circ\text{C}$  恒温水浴锅中进行搅拌萃取, 考察萃取时间对钙、锌、铜萃取分离性能的影响, 结果如图 3 所示。

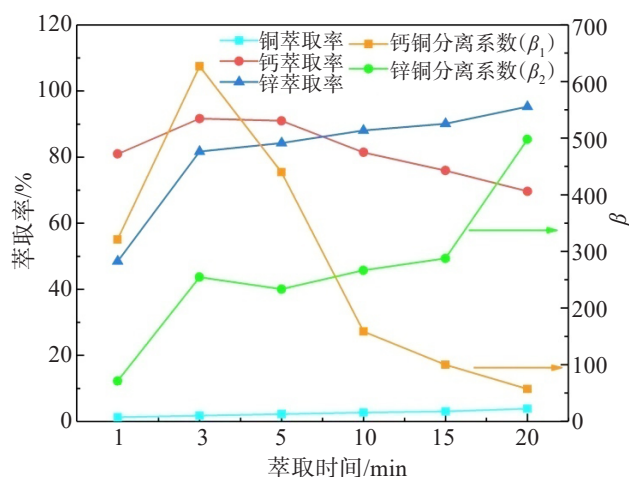


图3 萃取时间对铜、钙、锌萃取分离性能的影响

Fig.3 Effect of extraction time on the extraction separation performance of copper, calcium and zinc

从图 3 可以看出, 钙的萃取率随着萃取时间的增加先增大后减小, 萃取时间为  $3 \text{ min}$  时, 达到了最大值  $91.64\%$ 。锌的萃取率随萃取时间的增加呈增大

趋势, 在  $1\sim 3 \text{ min}$  时, 萃取率从  $48.48\%$  快速增大至  $81.66\%$ , 随后继续增加萃取时间, 锌萃取率增大趋势减缓。铜的萃取率也是一直随着萃取时间的增加而增加。钙铜分离系数在萃取时间为  $3 \text{ min}$  时, 达到最大值  $626.87$ , 此后随着萃取时间的增加逐渐减小。在萃取时间为  $5 \text{ min}$  时, 钙铜分离系数仍然为  $439.71$ , 而锌铜分离系数随着萃取时间的延长整体上呈增大趋势。但是萃取时间增加, 钙铜分离系数、钙萃取率几乎呈现直线下降。这可能是由于萃取时间的增加锌离子替换了已经萃取到有机相中的铜, 从而降低了铜的萃取率, 锌的萃取率反而增大<sup>[21]</sup>。因此, 选择较优的萃取时间为  $5 \text{ min}$ , 此时铜、钙、锌萃取率分别为  $2.24\%$ 、 $90.98\%$  和  $84.25\%$ , 钙铜、锌铜分离系数分别为  $439.71$  和  $233.25$ 。

## 2.3 萃取温度对铜、钙、锌萃取率及钙铜、锌铜分离系数的影响

将  $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.5 \text{ mol/L}$ 、TBP 摩尔比为  $0.4$  的萃取剂与水相氯离子浓度为  $2 \text{ mol/L}$  的水相混合, 萃取相比 ( $V_0/V_A$ ) 为  $2:1$ , 在恒温水浴锅中搅拌萃取  $5 \text{ min}$ , 考察萃取温度对钙、锌、铜萃取效果及钙铜、锌铜分离系数的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 铜、钙、锌的萃取率均随着萃取温度的升高而增加, 表明该体系萃取分离铜、钙、锌可能属于吸热反应<sup>[3,11]</sup>, 但钙、锌萃取率随温度升高增加的幅度较铜萃取率增加幅度小, 因此, 钙铜、锌铜萃取分离系数随着萃取温度的升高显著降低。对于萃取化学反应而言, 适当提高萃取温度, 能够加速萃取反应达到平衡, 但是萃取温度过高不利于工业生产安全。因此, 为了提高生产效率, 并结合温度对钙铜、

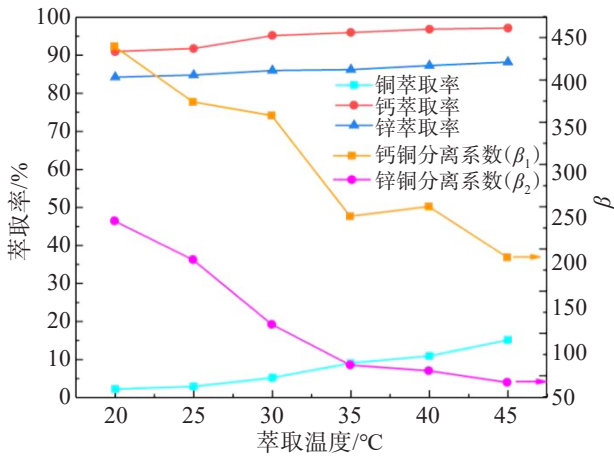


图4 萃取温度对铜、钙、锌萃取分离性能的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on the extraction separation performance of copper, calcium and zinc

锌铜萃取分离系数的影响,选择较优的萃取温度为30℃。此时,铜、钙、锌萃取率分别为5.25%、95.20%和85.98%,钙铜、锌铜分离系数分别为357.84和110.76。

#### 2.4 萃取相对铜、钙、锌萃取率及钙铜、锌铜分离系数的影响

萃取过程中恒定 $C(\text{TBP})+C(\text{P507})=1.5\text{ mol/L}$ , TBP摩尔比为0.4,水相氯离子浓度为2 mol/L,在30℃的恒温水浴锅中搅拌萃取5 min,考察萃取相比( $V_O/V_A$ )对钙、锌、铜萃取率及钙铜、锌铜分离性能的影响,结果如图5所示。

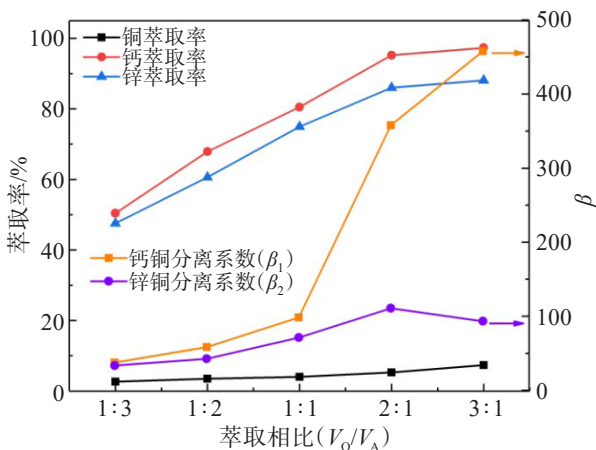


图5 萃取相比( $V_O/V_A$ )对铜、钙、锌萃取分离性能的影响

Fig.5 Effect of extraction  $V_O/V_A$  on the extraction separation performance of copper, calcium and zinc

由图5可知,在萃取过程中,随着有机相与水相的相比( $V_O/V_A$ )不断增大,铜、钙、锌的萃取率均不断增大,当 $V_O/V_A$ 从1:3增加到2:1时,钙和锌的萃取率

快速增大,此后继续增大 $V_O/V_A$ ,钙、锌的萃取率的增加速率都趋于平缓;铜的萃取率虽然也随着 $V_O/V_A$ 的增大而增大,但增大趋势较为平缓。钙铜萃取分离系数随着 $V_O/V_A$ 的增大显著增大;锌铜萃取分离系数随着萃取 $V_O/V_A$ 的增加呈现先增大后减小的趋势,当 $V_O/V_A=2:1$ 时达到最大值。虽然继续增大萃取相比 $V_O/V_A$ ,钙、锌萃取率及钙铜分离系数仍然有小幅增大,但萃取相比增大会导致萃取剂用量增大,从而增大了生产成本,故本文选择较优的萃取相比 $V_O/V_A$ 为2:1。

#### 2.5 氯离子浓度对铜、钙、锌萃取率及钙铜、锌铜分离系数的影响

协同萃取剂TBP-P507总浓度1.5 mol/L, TBP摩尔比0.4,萃取相比 $V_O/V_A=2:1$ ,在30℃的水浴锅中进行磁力搅拌萃取5 min,考察水相中氯离子总浓度对铜、钙、锌萃取分离性能的影响,结果如图6所示。

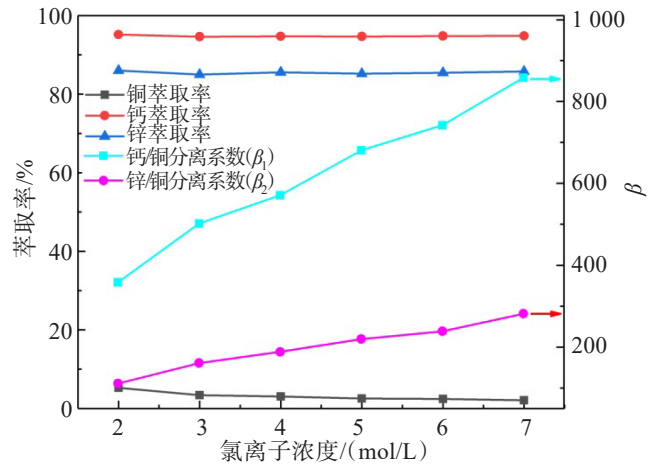


图6 氯离子浓度对铜、钙、锌萃取分离性能的影响

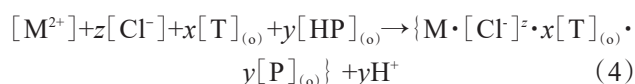
Fig.6 Effect of the concentration of chloride ion on the extraction separation performance of copper, calcium and zinc

从图6可知,随着水相氯离子浓度的增加,钙、锌的萃取率曲线无显著变化,说明在萃取过程中水相氯离子浓度对钙和锌的萃取率影响不大,但是铜的萃取率有所降低,这可能是由于溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 之间形成了一系列的 $\text{CuCl}_x^{2-x}$ 络合物,降低了 $\text{Cu}^{2+}$ 的活度,从而降低了铜的萃取率<sup>[22-23]</sup>。虽然水相氯离子浓度的增大有助于增大钙铜、锌铜分离系数,但是氯离子浓度过高会增大含氯废水的处理成本。因此,选择较优的水相氯离子浓度为4 mol/L。此时,铜、钙、锌萃取率分别为2.56%、94.69%和86.20%,钙铜、锌铜分离系数分别为570.81和188.26。

#### 2.6 钙、锌协同萃取机理研究

萃取机理研究方法主要有饱和容量法、摩尔比法、分光光度法、JOB法和斜率法。萃取分离应用广

泛<sup>[24-25]</sup>,但是在传统的萃取机理研究方法当中,斜率法是应用最为广泛的。该方法基于化学反应平衡常数测定萃合物的化学计量比,从而探究其萃取机理。通过前面的研究可知,金属钙、锌主要以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的离子形态存在于氯化溶液中,则可以用式(4)来表示它们的萃取反应<sup>[26-27]</sup>:



则它们萃取平衡的表观常数  $K$  可表达为式(5):

$$K = \frac{\{(\text{M}) \cdot [\text{Cl}]^z \cdot x[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot y[\text{P}]_{(\text{o})}\} \cdot [\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^z \cdot [\text{T}]_{(\text{o})}^x \cdot [\text{HP}]_{(\text{o})}^y} = \frac{D[\text{H}^+]^y}{[\text{T}]_{(\text{o})}^x [\text{P}]_{(\text{o})}^y \cdot [\text{Cl}^-]^z} \quad (5)$$

式(4)、式(5)中:  $[\text{M}^{2+}]$  表示水相中钙、锌离子浓度,有机相中萃取剂 TBP 和 P507 游离浓度用  $[\text{T}]_{(\text{o})}$  和  $[\text{P}]_{(\text{o})}$  来表示,  $\{\text{M} \cdot [\text{Cl}]^z \cdot x[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot y[\text{P}]_{(\text{o})}\}$  代表负载有机相中萃合物浓度,  $D(\text{Ca})$ 、 $D(\text{Zn})$ 、 $D(\text{Cu})$  为钙、锌、铜离子的萃取分配比,将式(5)两边取对数得到式(6):

$$\lg D = \lg K + y\text{pH} + x\lg[\text{T}]_{(\text{o})} + y\lg[\text{P}]_{(\text{o})} + z\lg[\text{Cl}^-] \quad (6)$$

若保持萃取剂 TBP 浓度、氯离子浓度和 pH 不变,只改变萃取剂 P507 的浓度,以  $\lg D$  对  $\lg[\text{P507}]$  作图,应得到一条直线,其斜率为  $y$ ;若恒定 P507 浓度、氯离子浓度和 pH 值不变,只改变萃取剂 TBP 的浓度,以  $\lg D$  对  $\lg[\text{TBP}]$  作图,也是应该得到一条直线,其斜率为  $x$ ;恒定萃取剂 P507、pH 值和 TBP 的浓度不变,只改变水相中氯离子的浓度,以  $\lg D$  对  $\lg[\text{Cl}^-]$  作图,同样如此,应该是一条直线,该斜率为  $z$ 。经过实验求得待定常数  $x$ 、 $y$  和  $z$  后即得出负载有机相中钙、锌可能的萃合物的组成。

因此,萃取过程中恒定萃取剂 TBP 和 P507 浓度均为 0.5 mol/L,考察水相氯离子浓度(分别为 2、3、4、5、6 mol/L)对钙、锌萃取分配比的影响;恒定萃取剂 TBP 的浓度为 0.5 mol/L 和氯离子浓度为 4 mol/L,考察 P507 的浓度(分别为 0.015、0.030、0.045、0.060、0.075 mol/L)对钙、锌萃取分配比的影响;恒定 P507 浓度为 0.5 mol/L 和氯离子浓度为 4 mol/L,考察 TBP 的浓度(分别为 0.015、0.030、0.045、0.060、0.075 mol/L)对钙、锌萃取分配比的影响。上述萃取实验在萃取相比( $V_0/V_A$ )为 2:1,萃取温度为 30 °C 的恒温水浴锅中进行搅拌萃取 5 min。结果以  $\lg D(\text{Ca}/\text{Zn})$  对  $\lg[\text{Cl}^-]$ 、 $\lg[\text{P507}]$  和  $\lg[\text{TBP}]$  作图,如图 7—图 9 所示。

由图 7—图 9 可知,以钙、锌萃取分配比  $\lg D(\text{Ca})$  和  $\lg D(\text{Zn})$  对  $\lg[\text{Cl}^-]$  作图,经线性拟合,钙、锌萃取分配比  $\lg D(\text{Ca})$  和  $\lg D(\text{Zn})$  对  $\lg[\text{Cl}^-]$  作图斜率分别为

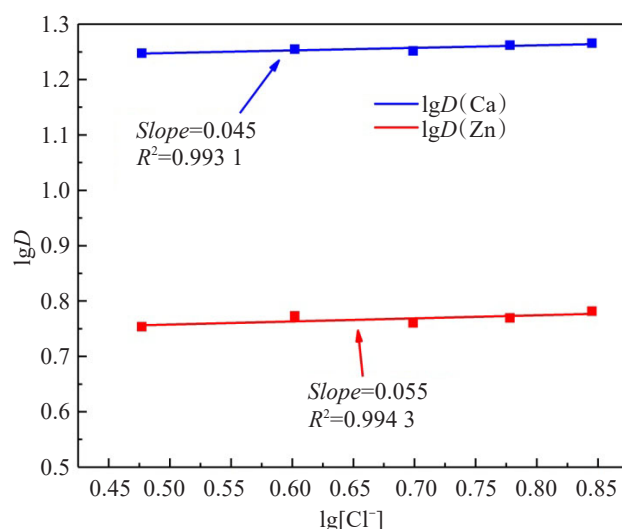


图 7  $\lg[\text{Cl}^-]$  对钙、锌萃取分配比  $\lg D$  的影响

Fig.7 Effect of the concentration of chloride ion on the extraction distribution ratio of calcium and zinc

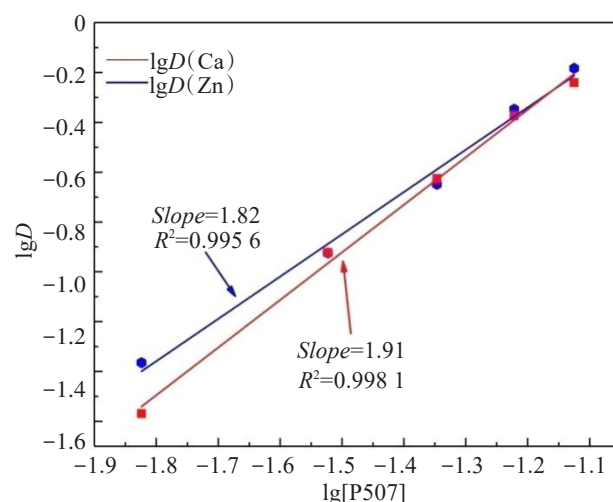


图 8  $\lg[\text{P507}]$  对钙、锌萃取分配比  $\lg D$  的影响

Fig.8 Effect of the concentration of P507 on the extraction distribution ratio of calcium and zinc

0.045 和 0.055,均近似约等于 0,表明钙、锌萃取过程中没有氯离子参与反应;P507 浓度对钙、锌萃取分配比的影响,实验结果以  $\lg D(\text{Ca})$  和  $\lg D(\text{Zn})$  对  $\lg[\text{P507}]$  作图,线性拟合得到斜率分别为 1.82 和 1.91,近似约等于 2,表明 TBP-P507 协同萃取体系萃取钙、锌时,萃合物中均含有 2 mol 的 P507;同理,以  $\lg D(\text{Ca})$  和  $\lg D(\text{Zn})$  对  $\lg[\text{TBP}]$  作图,线性拟合得到斜率为 1.78 和 1.79,近似约等于 2,表明钙、锌萃取时,萃合物中均含有 2 mol 的 TBP。

根据斜率法研究水相氯离子、P507 和 TBP 浓度对含铜酸性溶液中钙、锌萃取分配比的影响,结果表明,钙、锌以  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  形态进入萃合物中。而萃合物



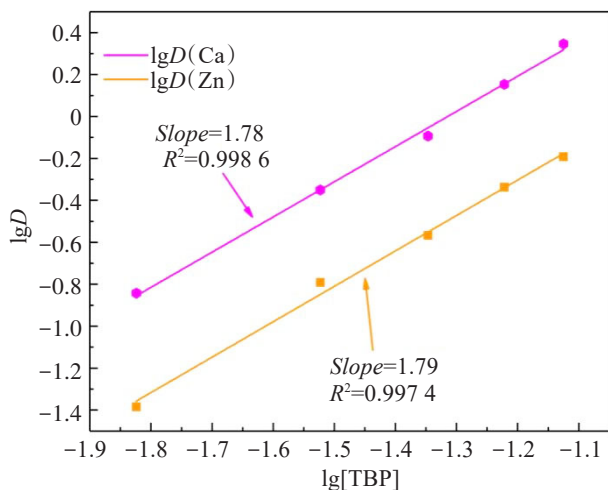


图9 TBP浓度对钙、锌萃取分配比的影响

Fig.9 Effect of the concentration of TBP on the extraction distribution ratio of calcium and zinc

中只能是中性分子,因此萃取剂必然会失去质子与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 形成中性萃合物<sup>[28-29]</sup>。P507-TBP协萃体系中,TBP是中性萃取剂不能失去质子,只能是磷酸类萃取剂P507失去质子。因此,TBP-P507协同萃取体系萃取钙、锌时,萃合物组成可能为 $\{\text{M} \cdot 2[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot 2[\text{P}]_{(\text{o})}\}$ ,其萃取化学反应式可相应地写为: $[\text{M}^{2+}] + 2[\text{T}]_{(\text{o})} + 2[\text{HP}]_{(\text{o})} \rightarrow \{\text{M} \cdot 2[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot 2[\text{P}]_{(\text{o})}\} + 2\text{H}^+$ (其中M代表Ca和Zn)。

### 3 结论

1)在氯化物溶液中,TBP(磷酸三丁酯,T)和(2-乙基己基)磷酸单-2-乙基己基酯(P507,HP)组成的协同萃取体系对含铜酸性溶液中有害杂质钙、锌具有良好的萃取分离性能。

2)通过考察萃取剂TBP与P507的摩尔比、萃取时间、萃取温度、萃取相比( $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}$ )以及原料液中氯离子等因素对钙、锌萃取分离性能的影响,获得较优萃取分离工艺条件为:TBP-P507协同萃取体系的总浓度为1.5 mol/L、TBP的摩尔比为0.4,萃取平衡时间为5 min,萃取温度为30 °C、萃取相比 $V_{\text{O}}/V_{\text{A}}$ 为2:1,水相氯离子浓度为4 mol/L。在此条件下,铜、钙、锌萃取率分别为2.56%、94.69%和85.20%,钙铜、锌铜分离系数分别为570.81和188.26。

3)采用斜率法对钙、锌萃取机理进行初步探究,获得了负载有机相中钙、锌可能的萃合物组成为 $\{\text{M} \cdot 2[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot 2[\text{P}]_{(\text{o})}\}$ ,其萃取化学反应式可写为: $[\text{M}^{2+}] + 2[\text{T}]_{(\text{o})} + 2[\text{HP}]_{(\text{o})} \rightarrow \{\text{M} \cdot 2[\text{T}]_{(\text{o})} \cdot 2[\text{P}]_{(\text{o})}\} + 2\text{H}^+$ (其中M代表Ca和Zn)。

### 参考文献:

- [1] 张兴勋. 某低品位次生硫化铜矿生物柱浸试验[J]. 矿产综合利用,2020(3):111-116.
- [2] 黄敏,邵龙彬. 再生铜资源的利用状况与发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究,2021,42(1):7-9,16.
- [3] 王少龙,雷霆,施哲,等. 钙镁对锌湿法冶金的影响及去除工艺研究进展[J]. 云南冶金,2014,43(1):45-49,66.
- [4] 张智汇,刘兴奎,肖翔,等. 铜火法冶炼过程中杂质元素去除方法探析[J]. 化工管理,2023(8):23-26.
- [5] YIN S H, WANG L M, WU A X, et al. Progress of research in copper bioleaching technology in China[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(2):143-158.
- [6] WATLING H R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options[J]. Hydrometallurgy, 2013, 140:163-180.
- [7] 李洲,秦炜. 液-液萃取[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [8] 罗忠岩,徐创亮,刘亚建,等. 铜萃取剂的抗氧化试验研究[J]. 矿产综合利用,2013(4):40-43.
- [9] 陈静,王子阳,常军,等. 用P507-Cyanex272协萃体系从电解锰合格液中萃取分离锰镁钙[J]. 湿法冶金,2023,42(2):133-139.
- [10] 张睿,胡振光. 不同萃取剂从赤泥浸出液中萃取分离铁钙试验研究[J]. 湿法冶金,2023,42(3):263-268.
- [11] 李虎平,胡广寿,赵治华. 稀土转型硫酸镁废水萃取法除钙工艺研究[J]. 稀土,2022,43(6):65-70.
- [12] 李艳容. P507萃取锌和铜的研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2020.
- [13] 卿家林,张贵清,曾理,等. P204/4PC协同萃取分离镍钴与镁钙的研究[J]. 矿冶工程,2021,41(1):101-105.
- [14] RITCEY G M, LUCAS B H, PRICE K T. Evaluation and selection of extractants for the separation of copper and zinc from chloride leach liquor[J]. Hydrometallurgy, 1982, 8(3):197-222.
- [15] RITCEY G M, LUCAS B H, PRICE K T. Extraction of Copper and zinc from chloride leach liquors resulting from chlorination roast leach of fine-grained sulphides[M]. New York:Springer-Verlag,1980.
- [16] RANDAZZO S, CARUSO V, CIAVARDELLI D, et al. Recovery of zinc from spent pickling solutions by liquid-liquid extraction using TBP[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 157:110-117.
- [17] MISHONOV I V, ALEJSKI K, SZYMANOWSKI J. A contributive study on the stripping of zinc(II) from loaded TBP using an ammonia/ammonium chloride solution[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004, 22(2):219-241.
- [18] 郭建辉,董波,张献鹏,等. 用P507从硫酸镍溶液中萃取分离铜、锌、钴[J]. 有色金属科学与工程,2018,9(2):19-24.
- [19] 李衍林,世仙果,李兴彬,等. 从湿法炼锌浸出液中选择性

- 萃取分离回收铜[J]. 有色金属工程, 2021, 11(6): 43-48.
- [20] TAMMI T T. Separation of the isomers of the commercial  $\alpha$ -hydroxyoxime LIX 63[J]. Hydrometallurgy, 1977, 2(4): 371-380.
- [21] JIANG T, SU Y F. Evaluation and selection of extractants for separation of zinc and cadmium from chloride leaching liquor[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 1989, 3(2): 27-33.
- [22] 周学玺, 索全伶, 朱屯, 等. 用季铵氯化物从含氯离子的硫酸镍、硫酸钴溶液中萃取除 Cu(II)、Fe(II)[J]. 过程工程学报, 1987(4): 15-23.
- [23] 李娅, 付明波, 任昀. 离子液体萃取剂 Cyphos IL101 从氯化体系中萃取分离铜/镍行为及机制[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 286-291.
- [24] 陈桂泉, 张冉昊, 唐建军, 等. 吸附-絮凝法去除铈萃取有机废液中 COD[J]. 铜业工程, 2023(4): 180-184.
- [25] 赵玲, 胡立威, 王斗, 等. 激光熔化沉积 Cu-Fe 合金的液相分离组织及力学性能研究[J]. 铜业工程, 2023(2): 44-49.
- [26] 吴霞, 朱山, 李松. LIX63 和 Versatic10 萃取体系中镍钴锰的协萃机制研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(1): 34-40.
- [27] ZHU S, HU H P, LI S, et al. The application of structural analysis in the investigation of solvent extraction mechanism[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2022, 75(5/6): 549-572.
- [28] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [29] EDWARD K M. Chemical properties of selected nickel (II) and copper (II) hydroxyoxime solvent extraction systems[D]. Philadelphia: Pennsylvania State University, 1981.

(责任编辑: 赵中波)

(上接第 821 页)

- [19] 冯羽生, 逢启寿, 徐水太, 等. 不同前室稀土萃取槽内流场特性的影响分析[J]. 有色金属工程, 2018, 8(4): 62-67.
- [20] 徐金. 萃取槽前室结构研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- [21] 龚姚腾, 聂林, 邵飘飘, 等. 稀土萃取槽混合室结构研究[J]. 机械设计与制造, 2016, 12(8): 128-134.
- [22] 邓华军. 稀土萃取槽内三维流场与混合过程的数值模拟[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008.
- [23] 吴富姬. 搅拌混合槽内混合过程的数值模拟[J]. 湿法冶金, 2014, 33(4): 328-331.
- [24] 满长才. 基于 Fluent 软件对稀土萃取搅拌槽三维流场的数值模拟[D]. 赣州: 江西理工大学, 2011.
- [25] 逢启寿, 吴文元. 基于 Fluent 的稀土萃取搅拌槽的优化设计[J]. 湿法冶金, 2012, 31(6): 383-386.
- [26] 逢启寿, 谢明春. 萃取混合澄清槽混合过程的数值模拟[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012, 12(6): 44-46.
- [27] 逢启寿, 陈帅, 邵飘飘, 等. 挡板对稀土萃取槽澄清室澄清速率影响的数值模拟[J]. 稀有金属与硬质合金, 2016 44(6): 18-21.
- [28] 陈强, 张建辉, 董干国, 等. 不同导流筒结构的调浆搅拌槽流场分析[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6): 75-79.
- [29] 罗璇, 冯羽生, 逢启寿. 桨叶层数对导流筒搅拌槽内搅拌影响的数值模拟[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(5): 728-733.
- [30] 王立成. 带导流筒搅拌槽中液-固-固三相流场的实验与模拟研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [31] 张丽强, 郑云龙, 张万东, 等. 带导流筒无挡板搅拌槽搅拌功率的实验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2018, 26(3): 8-13.
- [32] 肖建军, 包雨云, 英雄斌, 等. 带导流筒搅拌槽中循环流量的实验研究[J]. 华北工学院学报, 2002, 23(1): 25-29.
- [33] 黄男男, 石秀东, 张建华, 等. 导流筒对搅拌槽流场的影响[J]. 食品与机械, 2009, 25(1): 93-96.
- [34] 罗小娟, 罗凯, 钟招煌, 等. 基于好氧颗粒污泥的膜生物反应器处理离子型稀土冶炼废水[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(3): 439-446.
- [35] 吴昊, 邱廷省, 严华山. 降低离子型稀土原地浸矿残留稀土的对策探讨[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(2): 105-112.

(责任编辑: 赵中波)