

# N902 萃取剂萃取分离浸出液中铜和钴的研究

马文强<sup>1</sup> 张计武<sup>1,2</sup> 王秀梅<sup>1</sup> 康维刚<sup>1</sup> 汪 宽<sup>1</sup>

1.天津华北地质勘查局 天津 300170

2.天津大学环境科学与工程学院 天津 300354

**摘 要:** 针对浸出液中铜和钴的分离, 采用N902作萃取剂取得较好的效果。研究实验结果表明, 在萃取剂浓度为30%, 萃取剂体积用量: 实验原料体积用量为1:1, 萃取平衡时的pH为2, 萃取时间为4min等实验条件下, 萃取剂N902分离浸出液铜、钴的效果最佳。在优化条件下, 萃原液经三级逆流萃取萃取率达99.28%。

**关键词:** 铜; 钴; 萃取剂; N902

## Study on the extraction separation of copper and cobalt from leaching solution with N902 extractant

Wenqiang Ma<sup>1</sup> Jiwu Zhang<sup>1,2</sup> Xiumei Wang<sup>1</sup> Weigang Kang<sup>1</sup> Kuan Wang<sup>1</sup>

1. Tianjin North China Geological Survey Bureau, Tianjin 300170, China

2. School of Environmental Science and Engineering Tianjin University, Tianjin 300354, China

**Abstract:** In this paper, the separation of copper and cobalt in leaching solution is addressed, and N902 is used as an extractant, achieving favorable results. The research experimental results demonstrate that under the experimental conditions of a 30% concentration of extractant, a volume ratio of 1:1 between the extractant and the experimental material, a pH of 2 at equilibrium, and an extraction time of 4 minutes, the extractant N902 shows the best effect in separating copper and cobalt from the leaching solution. Under the optimized conditions, the extraction rate of the pregnant solution reaches 99.28% through a three-stage countercurrent extraction.

**Keywords:** Copper; Cobalt; Extractant; N902

金属钴在生产应用中是需求量很大的金属资源, 分离难度较大, 经常作为战略资源进行储备<sup>[1]</sup>。钴金属被广泛应用于航空航天、超级合金、电池材料、机械制造、磁性材料和陶瓷原料等领域<sup>[2-4]</sup>。因此对含钴矿石综合回收具有重要意义。

随着工业技术的发展, 实际生产中, 主要采用的技术流程包含矿石的浸出、溶剂萃取、金属溶液反萃取、含金属溶液的电积等步骤, 降低了生产周期和运营成本<sup>[5]</sup>, 已成为从复杂酸性浸出液或电镀液中回收铜、钴的重要手段之一。利用溶剂萃取法从各种含铜酸性浸出液中分离铜已有很多研究<sup>[6-9]</sup>。选择萃取剂尤为关键, 常用的萃取剂有AcorgaM5640、Lix984、N902等<sup>[10-15]</sup>, 对浸出液中含铜、钴等金属的萃取分离, 具有饱和容量大、萃取效率高等优点, 但是AcorgaM5640、Lix984萃取剂主要是以国外的企业生产为主, 提高了生产成本, 不利于工业化生产。通过本实验探索新型的N902萃取剂对萃取条件、分离效果及经济价值影响进行研究, 为含铜、钴金属矿石的分离与回收工艺提供理论依据。

## 一、实验部分

### 1. 实验原料、试剂及仪器

实验所用原料采用还原法对矿石进行酸浸, 并去除部分杂质。实验原料成分如表 1 所示:

表 1 实验原料的成分

成分	Cu	Co	Ca	Mg	Fe
含量 (g/L)	40	16	3	3.7	<0.01

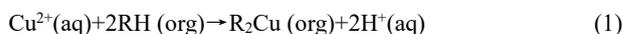
试剂: 萃取剂 N902; 稀释剂为磺化煤油; NaOH; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

其他试剂均为分析纯。

仪器: 原子吸收分光光度计; 恒温振荡器; 分液漏斗; 酸度计等。

### 2. 实验原理

实验原料里含的铜离子与 N902 萃取剂发生反应形成一定的螯合物, 反应后的溶液显酸性, 反应式如下:



### 3. 实验方法和分析方法

萃取: pH值采用NaOH和稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>进行调节, 按照体积比将磺化煤油与萃取剂N902进行稀释, 取实验原料于分液漏斗中, 然后加入稀释后的萃取剂N902, 放在恒温振荡器

上充分混匀,待液相分层后,取样测定含量。

分析方法:本文采用原子吸收分光光度计对萃余液进行定量分析,并绘制标准曲线。

## 二、实验结果与讨论

### 1. 萃取剂 N902 对铜的萃取

#### (1) pH 值的影响

试验条件:萃取剂 N902 浓度为 30%,萃取时间 6min,相比 O/A=1:1,结果如图 1 所示。

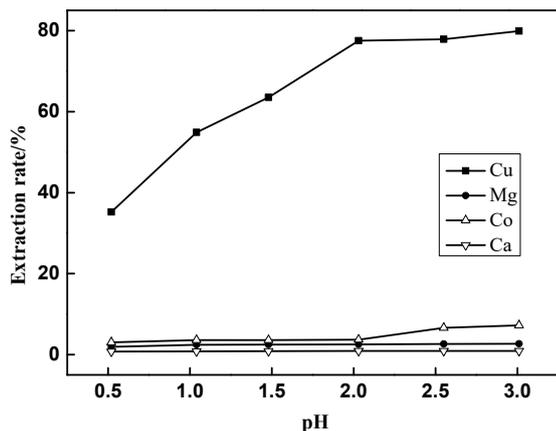


图 1 pH 值的影响

由图1看出,当 $\text{pH} < 2$ 时,萃取率逐渐增大且趋势明显,对钙、镁的萃取率变化不明显。 $\text{pH}$ 值为3.0时,铜的萃取率最高值为79.2%。由反应式(1)可以看出,萃取反应是产生氢离子的过程,当 $\text{pH}$ 值升高时,反应式向萃取方向进行,反应速度加快、萃取剂的浓度得到增加,会促进螯合物的生成,利于铜的萃取;实验中,当平衡 $\text{pH} > 2$ 时,溶液逐渐变浑浊,会发生乳化现象,并且平衡 $\text{pH}$ 过高时,会影响溶液分相的效果。

#### (2) 萃取时间的影响

试验条件:萃取剂浓度为 30%, $\text{pH}=2.0$ ,相比 O/A=1:1,结果如图 2 所示。

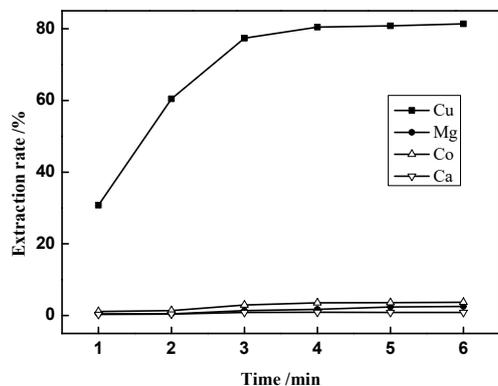


图 2 萃取时间的影响

由图 2 看出,萃取剂 N902 对铜的萃取速度快,分相效果好,当萃取时间达到 4min 时,可以实现萃取平衡,且钴的萃取率较小,时间延长,萃取率变化不大。

#### (3) 萃取剂浓度的影响

试验条件:相比 O/A=1:1, $\text{pH}=2.0$ ,萃取时间 4min,结果如图 3 所示。

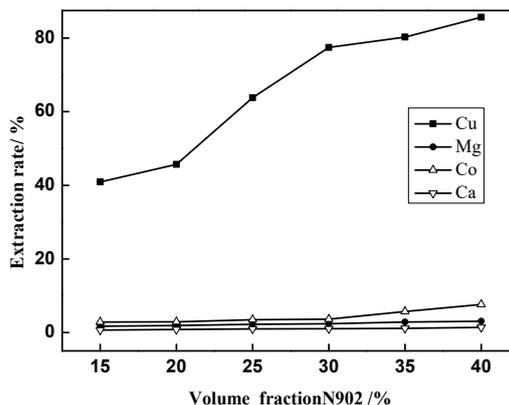


图 3 N902 浓度的影响

从图 3 看出,萃取剂浓度小于 30 时,萃取率变化幅度比较明显,由于萃取剂浓度的增大使有机相中氢的含量也升高,促使反应往萃取的方向进行,铜离子与有机相将更好的结合。在萃取剂浓度为 20%~30%时,铜的萃取率增幅较大,此时铜的一级萃取率为 77%左右。当铜萃取剂的浓度为 30%时,理论上提高萃取剂浓度有利于提高铜萃取率,但萃取剂浓度过大,对反萃和萃取剂循环再利用造成不利影响。综合考虑,选择萃取剂浓度为 30%。

#### (4) 相比的影响

试验条件:萃取剂浓度为 30%,萃取时间 4min,平衡 $\text{pH}=2.0$ ,结果如图 4 所示。

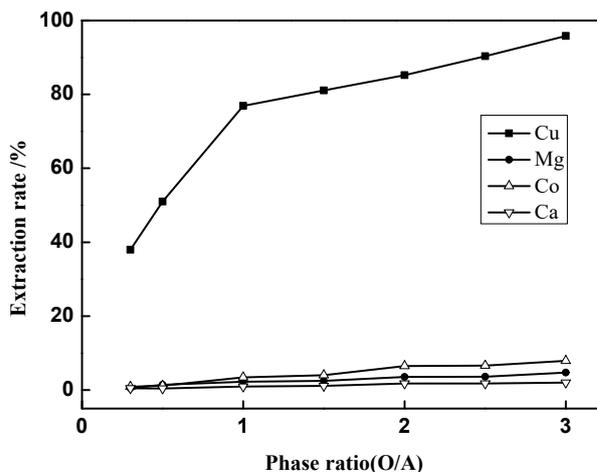


图 4 萃取相对铜萃取率的影响

由图 4 可知, 随着相比(O/A)的增大, 铜的萃取率逐渐增大, 当萃取相比在 1-3 之间时, 萃取率变化不明显, 钴的萃取率也有增大趋势。根据萃取率与相比关系式表明, 萃取率随相比减小而增大, 若相比过小, 铜的富集效果不好, 若相比过大, 萃取液的粘稠度将被逐步增加, 影响相分效果, 确定最佳相比 O/A=1。

综上所述, N902 萃取铜的优化条件如表 2 所示:

表 2 N902 萃取铜的优化条件

pH	萃取剂 N902 浓度/%	O/A	萃取时间/min
2	30	1:1	4

### 2. 还原酸浸液的逆流萃取

#### (1) 逆流萃取级数的确定

由于还原酸浸液中铜含量较高, 经单级萃取后, 铜的萃取率约 77%, 因此采用多级逆流萃取来提高萃取率。

铜的萃取平衡等温线的绘制: 根据最优萃取实验条件, 取一定的萃取剂与不同浓度的硫酸铜模拟溶液进行萃取反应, 然后取样分析萃余液铜的浓度, 绘制如图 5 所示的萃取平衡等温线。逆流萃取级数采用麦凯比-锡利图解法求得。实验表明, 萃取剂浓度为 30%, 三级逆流萃取 (O/A=1:1), 始萃原液中的铜离子浓度由 40g/L 降至 4g/L 以下。

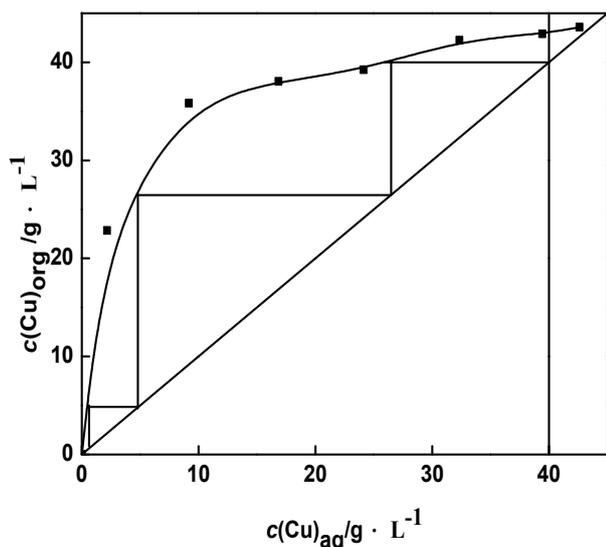


图 5 萃取平衡等温线

#### (2) 逆流萃取实验

采用最优萃取实验条件, 逆流萃取的级数为三级, 实验表明, 余液中铜离子浓度有较大的下降, 此时, 铜的萃取率为 99.28%, 钴的萃取率 < 4%, 钙、镁萃取率较低, 可有效地实现铜和钴的分离。

表 3 不同级数萃取实验结果

排数	水相出口/(g/L)		有机相出口/(g/L)		萃取率 (%)	
	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
3	0.73	15.39	21.96	0.62	98.18	3.83
4	0.43	15.37	22.08	0.73	98.93	3.92
5	0.29	15.36	23.02	0.77	99.28	3.98

### 三、结论

1. 通过单因素实验, 在萃取剂浓度为 30%, 萃取剂体积用量: 实验原料体积用量为 1:1, 达到萃取平衡时的 pH 为 2, 萃取时间为 4min 等实验条件下, 萃取剂 N902 萃取分离浸出液铜、钴的效果最佳。

2. 在优化实验条件下, 采用三级逆流萃取酸浸液, 铜的萃取率达 99.28%, 而钴的萃取率为 3.98%, 铜/钴分离系数约为 120。

3. 实际生产过程中, 需关注萃取剂的对设备的侵蚀、浓度过高时对整个工艺流程循环以及后续对金属溶液电积等方面的影响。

### 参考文献:

- [1]徐晶晶, 张涛, 等.大洋钴资源前景与开展展望[J].矿产综合利用,2019,12(6):13-17.
- [2]卢宜冠, 郝波, 孙凯, 等.钴金属资源概况与资源利用情况分析[J].地质调查与研究, 2020,43(1):72-80.
- [3]周艳晶, 梁海峰, 李建武, 王高尚.钴资源供需格局及全球布局研究[J].中国矿业, 2019,28(7):65-69.
- [4]刘全文, 沙景华, 闫晶晶, 周平.中国钴资源供应风险评价与治理研究[J].中国矿业, 2018, 27 (1) : 50-56.
- [5]阳启华, 邹潜, 汤启明, 等.从铜铁浸出液中选择性萃取铜试验研究[J].湿法冶金, 2017, 36 (4) : 293-296.
- [6]周克荣, 季尚军, 常宏涛.壬基酚对Lix984N溶剂萃取铜的影响试验研究[J].湿法冶金, 2020, 39 (6) : 494-497.
- [7]杨坤彬, 范兴祥, 刘大方, 等.从艾萨烟尘硫酸浸出液中萃取分离铜锌试验研究[J].湿法冶金, 2017, 36 (6) : 485-488.
- [8]谢晓峰, 李磊, 王飞, 等.铜渣氯化烟尘中铜的湿法回收[J].过程工程学报, 2015, 15 (3) : 424-429.
- [9]汤启明, 徐志刚, 李建, 邹潜.金属萃取剂 Mextral®CLX-50d的合成和萃取铜的性能研究[J].湿法冶金,

2013, 32 (3) : 181-183.

[10]Isa Nozari, Asghar Azizi. An Investigation into the Extraction Behavior of Copper from Sulfate Leach Liquor Using Acorga M5640 Extractant: Mechanism, Equilibrium, and Thermodynamics[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2020, 37: 1673-1680.

[11]A. Deep, P. Kumar, J.M.R. Carvalho. Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640[J]. Purif Technol. 2010, 76(1), 21-25.

[12]李建, 徐志刚, 邹潜, 汤启明, 王朝华.金属萃取剂 Mextral® 973H萃取铜的试验研究[J].湿法冶金, 2013, 32(6):

360-362.

[13]Mao Y B, Fang J J, Wen Y, et al. A study on LIX84-I extraction copper from ammoniac leach solution of copper oxidized ore[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 281:457-460.

[14]Dong B, Wu J H, Wu J, Zhang X P, Zhai J J. Solvent extraction process for the selective recovery of copper and cobalt from carrollite leach solution[J]. Metallurgical Research & Technology, 2019, 116 (3) 1-9.

[15]Peng C, Zhu G C, Chi R A, et al. Recovery of Copper from Leaching Solution of Copper Smelting Ash [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(2): 273-277.