

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.05.004

P507+N235 双溶剂萃取除铁生产实践

吴才贵, 张伟

(深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 丹霞冶炼厂, 广东 韶关 512325)

摘要:介绍了在硫酸介质中使用 P507+N235 双溶剂萃取体系萃取除铁的工艺应用。通过生产实践发现,铁以三价态被萃取,有机相由 15%P507+5%N235+80%260# 稀释剂组成,相比 2:1,铁萃取率达到 98%以上,在反萃剂为 250 g/L 稀硫酸溶液,相比 4:1 的条件下反萃,铁反萃率达到 98%以上,反萃液经均相渗析膜分离回收酸,渗析残液通过控制 pH,可采用铁矾法、中和除铁和砷酸铁等工艺除铁,铁脱除率均可达到 90%以上。

关键词:P507;N235;双溶剂萃取;硫酸;除铁;均相渗析膜

中图分类号:TF843.1

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2020)05-0021-05

Production Practice on Removal of Fe^{3+} by P507+N235 Double Solvent Extraction

WU Cai-gui, ZHANG Wei

(Danxia Smelter, Shenzhen Zhongjin Lingnan Nonfermet Co., Ltd., Shaoguan 512325, Guangdong, China)

Abstract: Application of P507+N235 double solvent extraction system for Fe^{3+} removal in sulfuric acid medium was introduced. The production practices show that Fe^{3+} is extracted in trivalent state and extraction rate of iron is 98% above under the conditions of organic phase of 15%P507+5%N235+80% No. 260 diluent and O/A=2/1. Fe^{3+} stripping rate is 98% above in stripping agent of 250 g/L sulfuric acid solution with O/A=4/1. Sulfuric acid is recovered from tripping liquid by homogeneous phase dialysis membrane. By controlling pH value of dialysis residue, iron can be removed by ferroalumen method, neutralization method, and ferric arsenate method, and Fe^{3+} removal rate is more than 90%.

Key words: P507; N235; double solvent extraction; sulfuric acid; iron removal; homogeneous phase dialysis membrane

除铁是湿法冶金中的重要环节之一。在硫酸体系中,传统除铁工艺操作复杂,有价金属损失大,尤其在综合回收稀贵金属方面,除铁造成的金属损失直接关系到企业的经济效益。

国内某冶炼企业采用硫酸浸出锌粉置换渣回收镓、锗,选用 P204+YW100 萃取镓、锗工艺中,铁离子先于镓、锗被萃取至有机相,与此同时铁的反萃则

十分困难,回收镓、锗势必先将溶液中铁离子去除,不论采用哪种传统除铁工艺(中和氧化除铁法、针铁矿法、铁矾法等)都会造成镓、锗吸附夹带损失。除了以上除铁工艺外,萃取法除铁广泛应用于综合回收工艺中,其中以 P204、N235 研究最多,应用最广,硫酸介质中铁的萃取率达到 90%以上,反萃采用 5~6 mol/L 盐酸,铁反萃率达到 80%以上;采用

收稿日期:2019-12-02

基金项目:国家科技支撑计划项目(2015BAB02B03)

作者简介:吴才贵(1978-),男,福建建瓯人,高级工程师

N235 从硫酸浸出液中萃取除铁,铁萃取率达到 96.96%,用 30 g/L 的硫酸溶液经过两级逆流反萃,铁反萃率为 99.12%,另外其他萃取除铁方法还有环烷酸、脂肪酸、叔碳酸等^[1-6]。

在盐酸介质稀土生产工艺里,P507+N235 双溶剂萃取体系被研究报道,基于相转移无皂化理论使其具有明显的生产优势^[7-8]。在硫酸介质中使用 P507+N235 双溶剂萃取体系除铁则应用较少,其中有机相中叔胺的存在能使铁的反萃难度降低,同时 N235 也能萃取铁和硫酸,将两者混合后可实现铁的高效萃取^[1]。

1 萃取原理

1.1 P507 萃铁

P507 在硫酸体系中萃取羟基铁离子比萃取非水解铁的能力强, Fe^{3+} 可呈阳离子状态和羟基铁离子被 P507 萃取,随溶液 pH 的升高,三价铁的水解分步进行,由三价离子状态向羟基合三价铁离子转化,pH=1.0~2.5 为三价铁离子与羟基合铁离子转化区间,P507 具有较好的萃取率,随萃取反应进行,铁离子的减少则酸度升高,破坏了萃取平衡的进行,通常采用皂化来解决萃取平衡 pH 变化。

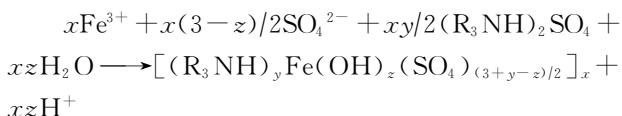
1.2 N235 萃取酸

萃取过程中,萃取反应平衡酸度逐渐升高,反应过程中产生的硫酸在水溶液中发生离解后,N235 中 N 可以取代质子的配位水直接加合质子,形成阳离子 NH^+ ,而后与酸根阳离子生成中性离子对进入有机相(R_3N 代表 N235):



1.3 N235 萃取铁

叔胺萃铁能力较弱,需要在较高初始 pH 下进行,易受萃取体系中存在的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 H^+ 等离子竞争萃取影响,但叔胺萃铁的特点是反萃非常容易,用稀硫酸甚至水都可能反萃铁^[1]。叔胺从硫酸盐溶液中萃取 Fe^{3+} 的反应^[9]可描述为:



式中: x 为萃合物的萃取度, y 为叔胺分子数, z 为羟基数。

1.4 P507+N235 萃取铁

叔胺与酸性磷酸酯类混合后具有协同萃铁效果,有机相中叔胺的存在还大大提高硫酸反萃铁的效率,使原本 P507 萃铁使用硫酸反萃困难的情况

下,加入 N235 可在 2~2.5 mol/L 硫酸条件下实现铁的反萃,因为 N235 的存在,P507 萃取铁释放酸被转移至 N235 中,保证了 P507 稳定的萃取平衡 pH 区间,另外 N235 自身具有萃取铁能力,为工业生产提供了理论基础。

2 生产实践

酸性磷酸酯类萃取剂广泛应用于从硫酸介质中萃取除铁,酸性强弱不同的磷酸酯萃取机理也有差别,与此同时,在萃取过程中萃取速度非常慢,需要几个小时才能达到萃取平衡^[1]。为解决萃取平衡速度慢的问题,在萃取过程中延长混合时间和增加萃取级数,延长混合时间大于 20 min,萃取有机相由 15%P507+5%N235+80%260# 稀释剂组成,相比 2:1,反萃采用 250 g/L 稀硫酸,相比 4:1,洗涤采用纯水,相比 10:1。经萃取、反萃和洗涤工艺,萃余液和反萃液选用 2 级物理除油装置回收萃取剂,从而更好地满足生产需要。

2.1 料液制备

萃取料液是企业自产锌粉置换渣硫酸浸出液,溶液含有镓、锗、铝、锌、铁、铜、镉等金属,典型溶液成分(g/L):Fe 3~15、As 1.5~3.0、Cu 20~50、Ga 0.5~1.0、Ge 0.3~1.0、Cd 4~20、 H_2SO_4 10~30。可以看出,溶液中成分波动范围较大,主要原因是原料变化影响溶液金属成分,金属元素的波动对生产产生影响,其中溶液中铁的变化直接关系到铁的去效率。

料液 pH 的控制是关系到铁萃取率的重要环节,浸出矿浆经过压滤后采用碳酸锌、氧化锌和碳酸钠中和,经过对比分析,碳酸锌与碳酸钠效果较好,氧化锌在使用过程中存在过滤困难情况,综合考虑选用碳酸钠作为中和剂应用于生产,中和后液再经过压滤和精密过滤后送萃取除铁。

2.2 萃取生产初期出现的问题

2.2.1 萃取段乳化

投料生产期间,萃取段经常莫名乳化,产生大量第三相,严重的时候需要停机处理。通过观察,溶液存放一段时间后储槽底部析出大量胶状物质,分析认为沉淀物可能是可溶性硅的聚合析出,以及与溶液中高盐物质共同作用下的盐析结晶,其中主要是当溶液中存在的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等高价离子作用使氧化硅形成胶体硅酸盐,这部分硅酸盐可能是导致乳化根本所在^[10-11]。为防止发生析出结晶,通过提高中和酸度和抑制剂,十二烷基磺酸钠、聚醚均是有效的

抑制试剂,提高终酸能抑制硅酸盐析出,但影响萃取效率,最终采用添加抑制剂控制析出物,有效解决了乳化问题。

2.2.2 萃取率低

开机初期铁萃取率平均在 80%,前期认为在萃取过程中,P507 萃铁释放的酸无法从有机相中转移到 N235 中,致使料液萃取平衡 pH 降低,影响萃取效率。通过分析每级萃取酸度,萃取段酸度整体呈升高趋势但变化并不大,后将 4 级洗涤中的 2 级洗涤改为氢氧化钠皂化,皂化采用 20%~30% 氢氧化钠溶液,通过监控料液 pH 来调整皂化相比,相比控制在 5:1~10:1,经过皂化后将萃取过程 pH 稳定控制在 1.0~2.0,但铁萃取率并没有改变。在分析料液过程中,发现料液中铁并不是全部以三价态存在于溶液中,P507 和 N235 萃取铁均以三价铁为萃取对象。针对这一个问题,在料液段加入 30% 浓度双氧水氧化,通过化验分析氧化后溶液二价铁浓度,控制 $Fe^{2+} \leq 0.2 \text{ g/L}$,铁的萃取率由原来的 80% 立即上升至 98% 以上。

经过萃取后,除铁萃余液主要化学成分(g/L): $Fe < 0.1$ 、 $As < 0.35$ 、 $Cu \ 20 \sim 50$ 、 $Ga \ 0.5 \sim 1.0$ 、 $Ge \ 0.3 \sim 1.0$ 、 $Cd \ 4 \sim 20$ 、 $H_2SO_4 \ 10$ 。除铁反萃液主要化学成分(g/L): $Fe \sim 10$ 、 $As \sim 10$ 、 $Cu \ 0.8$ 、 $Ga \ 0.1$ 、 $Ge \ 0.1$ 、 $Cd \ 0.5$ 、 $H_2SO_4 \sim 180$ 。

2.2.3 反萃液处理

选用 250 g/L 硫酸反萃,5 级反萃率达到 98% 以上,反萃液经除油后返回生产主系统,运行一段时间后发现反萃液中残留有机物会造成电解烧板。采用石灰中和的方法可以将溶液处理,但产出大量石膏渣需要火法无害化处理,操作繁琐;利用均相渗析分离回收溶液中游离酸,解决了反萃液高酸的问题,并为后续溶液处理提供了条件。

2.3 反萃液处理流程的完善

2.3.1 均相渗析回收酸

反萃液先用均相渗析器将游离硫酸分离,分离后硫酸回收率达到 85% 以上,铁截留率达到 80% 以上,反萃液中游离酸、铁离子分离后,回收的酸补加浓硫酸配制成反萃剂使用。渗析残液主要化学成分见表 1。

2.3.2 渗析残液除铁

1) 铁矾法除铁

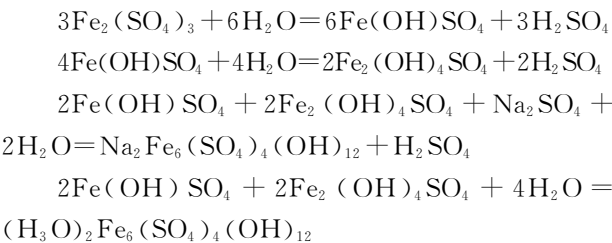
黄铁矾的分子式通常写成 $A_2[Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$,A 代表一价阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等)。矾是一系列类质铜晶矿物的总称,黄铁矾是矾的一种,当硫

表 1 除铁反萃液渗析化学成分

Table 1 Chemical composition of dialysis solution after iron arsenic removal stripping

/(g · L ⁻¹)							
项目	Fe	As	Cu	Ga	Ge	Cd	H ₂ SO ₄
铁反萃液	~10	~10	0.8	0.1	0.1	0.5	~180
渗析回收酸	0.7	0.5	0.05	0.01	0.01	0.01	160
渗析残液	9.3	9.5	0.8	0.1	0.1	0.5	18

酸铁溶液中含有 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等时,硫酸铁溶液易于生成黄铁矾中的一种。为得到稳定的铁矾,需要控制溶液的酸度,为使高铁以铁矾析出,必须使溶液保持一定酸度。从硫酸铁溶液中沉淀铁矾的反应如下:

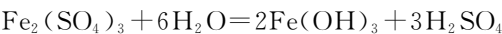


黄铁矾形成时,有硫酸产生,必须将酸中和,反应才能继续进行^[12],试验中采用碳酸钠来控制终点 pH。工艺控制参数:温度大于 85 °C、pH 0.5~2.5、反应时间 4~6 h,铁沉淀率大于 90%。

与此同时,铁矾具有较强的吸附性,渗析残液中砷、铁、镓、锗均能较好地脱除,除铁过滤后液返回萃取系统作为洗水二次利用。

2) 中和除铁

除铁反萃溶液中铁离子均以三价存在,采用高铁水解可以实现铁的沉淀,反应式如下:



高铁水解有酸产生,而且随着水解的进行,溶液的酸度在增加,要使反应不断进行必须不断中和除酸,才能使溶液保持高铁水解需要的 pH。为保证过滤速度,采用石灰石粉来控制反应的 pH,可以达到较好的效果^[13]。在试验过程中发现,三价铁中和 pH 控制在 5.2~5.4 时,其他杂质离子均有较好的沉淀效果,其中渗析残液砷、锑、镓、锗分别以化学作用和吸附凝聚沉淀析出而得到净化。中和除铁过滤后液返回萃取系统作为洗水二次利用。

3) 砷铁法除铁

萃铁生产中,均相渗析膜分离后,渗析残液中含有约 10 g/L 的杂质砷元素,根据方兆珩等^[14]研究表明,在中和过程中,pH ≤ 3 时,砷以砷酸铁的稳定形式沉淀。在 pH = 3~7 时,则以 $Fe(OH)_3$ 的共沉淀

形式沉淀。这类含砷渣长期堆放稳定,对环境无害。溶液中的含砷量明显取决于溶液 pH, pH=5~6 时最低。采用碳酸钠法中和, pH 控制在 2~2.5 时, 80 °C 条件下反应 1 h, 可实现砷、铁共沉, 其中砷沉淀率>99%、铁沉淀率>90%。通过试验证明, 随着中和 pH 的升高, 砷铁脱除率也逐渐升高, 最高砷铁沉淀率都可以达到 99%, 且反应速度快, 沉淀渣过滤性能非常好。反萃液经砷酸铁沉淀后过滤, 过滤后液返回萃取系统作为洗水二次利用, 整个萃取系统实现闭路循环。

以上除铁方法均能满足生产需要, 基于生产操作简便、便于管理的思路选择采用反应时间短、过滤性能好的砷铁法除铁工艺, 很好地满足了生产需要。

3 结论

1) P507+N235 双溶剂萃取在硫酸介质中除铁可以满足生产的需要, 有机相由 15% P507+5% N235+80% 260# 稀释剂组成, 相比 2:1, 铁萃取率达到 98% 以上, 反萃剂采用 250 g/L 稀硫酸溶液, 相比 4:1 条件下铁被反萃, 反萃率达到 98% 以上。

2) 反萃液通过均相渗析膜分离回收酸, 渗析残液除铁处理后回用。

3) 渗析残液除铁工艺可以选择铁矾法、中和除铁法和砷铁法除铁, 经过比较分析, 采用砷铁法除铁工艺。采用碳酸钠法中和, pH 控制在 2~2.5 时, 80 °C 条件下反应 1 h, 可实现砷、铁共沉, 其中砷沉淀率>99%、铁沉淀率>90%, 过滤液返回萃取作为洗水二次利用。

参考文献

- [1] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 404-411.
MA R J. Handbook of Extraction [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 404-411.
- [2] 谢海云, 刘中华, 陈雯, 等. P204 萃取脱除铜精矿浸出液中铁[J]. 过程工程学报, 2005, 5(5): 514-516.
XIE H Y, LIU Z H, CHEN W, et al. Removal of Fe³⁺ by solvent extraction with P204 from bacterial leaching solution of copper concentrate ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2005, 5(5): 514-516.
- [3] 马涌, 路殿坤, 金哲男, 等. P204 萃取含铜酸性废水中铁的研究[J]. 有色矿冶, 2010, 26(4): 25-27.
MA Y, LU D K, JIN Z N, et al. Process of the seed decomposition in the sandy alumina production by Bayer process[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2010, 26(4): 24-27.
- [4] 北京矿冶研究总院. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 95-114.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Handbook of Ore and Nonferrous Metal Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 95-114.
- [5] 张魁芳, 刘志强, 曹洪杨, 等. 用 N235 从富铁高酸度硫酸浸出液中萃取除铁[J]. 中国有色金属学报, 2015, 5(5): 1370-1376.
ZHANG K F, LIU Z Q, CAO H Y, et al. Removal of Fe³⁺ from iron rich and high acidity sulfuric acid leaching liquid by extraction of N235[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2015, 5(5): 1370-1376.
- [6] 王美琴, 徐卡秋, 叶静. 萃取法去除硫酸氧钛液中杂质铁[J]. 应用化学, 2010, 27(12): 1462-1465.
WANG M Q, XU K Q, YE J. Extractive removal of ironic impurity from the liquids of sulfuric acid oxygen titanium [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2010, 27(12): 1462-1465.
- [7] 杨幼明, 黄振华, 邓声华. P507-N235 体系复合有机相的再生与循环[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 300-305.
YANG Y M, HUANG Z H, DENG S H. Recycle of complex organic phase of P507-N235 system [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(2): 300-305.
- [8] 杨幼明, 邓声华, 蓝桥发, 等. P507-N235 体系稀土萃取分离性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(3): 83-86.
YANG Y M, DENG S H, LAN Q F, et al. The rare earth extraction and separation performance in P507-N235 system [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(3): 83-86.
- [9] 吴成友, 余红发. 叔胺 N235 从硫酸铝溶液中萃取除铁[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 160-164.
WU C Y, YU H F. Solvent extraction of iron from aluminum sulfate with tertiary amine (N235) [J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(3): 160-164.
- [10] 张丰云. 硅、铁对皂化 P507 萃取稀土过程的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
ZHANG F Y. Effect of silicon & iron on extracting rare earth in saponification P507 system [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [11] 周桂英, 阮任满, 温建康, 等. 铜溶剂萃取过程界面乳化机理研究[J]. 金属矿山, 2007(12): 72-74.
ZHOU G Y, RUAN R M, WEN J K, et al. Study on mechanism of interfacial emulsification in solvent extraction process [J]. Metal Mine, 2007(12): 72-74.
- [12] 陈家镛. 湿法冶金手册[M]. 北京: 冶金工业出版社,

2005:753-754.

CHEN J R. Hydrometallurgy of Extraction [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:753-754.

- [13] 王吉坤, 冯桂林. 铅锌冶炼生产技术手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012:463-464.

WANG J K, FENG G L. Handbook of Lead and Zinc Smelting Producting Technology [M]. Beijing: Metallurgical

Industry Press, 2012:463-464.

- [14] 方兆珩, 石伟, 韩宝玲, 等. 高砷溶液中和脱砷过程[J]. 化工冶金, 2000, 21(4):359-362.

FANG Z H, SHI W, HAN B L, et al. Removal of arsenic from high arsenic solutions by scorodite precipitation[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21(4):359-362.