

ЭКСТРАКЦИЯ МЕДИ (II) В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



В.Ю. Гусев,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Институт технической
химии УрО РАН



А.В. Радушев,
доктор технических наук,
заведующий лабораторией
органических
комплексобразующих реагентов,
Институт технической
химии УрО РАН

Рассмотрены типы растворов выщелачивания медьсодержащих руд и экстракционные реагенты, используемые в промышленности для извлечения меди из этих сред. Приведены их формулы, даны характеристики, указаны области применения.

Жидкостная экстракция – эффективный и экономически выгодный способ получения металлов. Медь является одним из первых элементов, при производстве которого стал использоваться этот метод.

Один из методов получения меди – гидрометаллургический – заключается в выщелачивании медьсодержащих руд с помощью различных выщелачивающих растворов. Из этих растворов ее выделяют цементацией (осаждением на железном скрапе). Полученная таким образом цементационная медь содержит много примесей и нуждается в дополнительной очистке путем переплавки. Во второй половине 20-го века был разработан и внедрен в промышленность новый способ ее производства по технологии «кучное выщелачивание – жидкостная экстракция – электролиз». Метод состоит в извлечении меди(II) из раствора выщелачивания с помощью экстракционного реагента, что позволяет отделить ее от примесей, реэкстракции в водную фазу серной кислотой с получением чистого раствора сульфата меди и последующего выделения электролизом. Органическая фаза, не содержащая медь, возвращается на стадию

экстракции. По этому методу получают катодную медь высокой степени чистоты ($\geq 99,95\%$). Эта технология в коммерческом масштабе была впервые осуществлена в 1968 году на заводах The Bluebird Mine of Ranchers Exploration и Development Company. С тех пор она нашла широкое распространение. Рост количества меди, получаемой по методу экстракции – электролиза, связан с тем, что стоимость ее более чем в два раза ниже стоимости меди, полученной цементацией [9]. Сегодня в мире ~ 15 % меди производится с его помощью [3], и эта доля продолжает возрастать.

Наиболее широко экстракция используется для извлечения меди из растворов выщелачивания медьсодержащих руд. Существует несколько типов промышленных растворов выщелачивания, для которых применяется этот способ ее получения.

1. Растворы сернокислотного выщелачивания

Это наиболее широко используемые выщелачивающие среды. Они используются для обработки оксидных, смешанных оксидно-сульфидных и сульфидных

руд. Активным выщелачивающим агентом, как это следует из названия, является H_2SO_4 . В случае сульфидных руд для более полного выщелачивания необходима стадия окисления. В качестве окислителей применяются $Fe(III)$ или природные бактерии, которые используют для этого кислород воздуха.

2. Растворы аммиачного выщелачивания

В качестве выщелачивающего агента используется аммиак или щелочные растворы сульфата или карбоната аммония. Наиболее часто применяют раствор смеси NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$. Такие растворы используются, например, при выщелачивании свинцовых шламов, медных концентратов, цементной меди, руд с высоким содержанием основных окислов, карбонатов. Разработана технология извлечения меди из аммиачных травильных растворов, ее выделение из металлического скрапа. Количество меди, получаемое из этих растворов, невелико.

3. Хлоридные растворы выщелачивания

Такое выщелачивание известно уже более 100 лет. Оно широко применяется для извлечения меди из сульфидных руд и является высокоэффективной выщелачивающей системой. Для выщелачивания используются $FeCl_3$, $CuCl_2$. Эти системы отличает быстрая кинетика; почти все сульфиды окисляются до элементарной серы, которая может быть отделена; высокая растворимость хлоридов металлов уменьшает объем раствора, идущего на последующую переработку. В большинстве случаев медь из хлоридных систем получается с использованием технологии «экстракция – электроосаждение».

4. Азотнокислотные выщелачивающие системы

Для выщелачивания используется HNO_3 или ее смесь с H_2SO_4 . Если условия выщелачивания не очень жесткие и кислотность растворов, направляемых на экстракцию, соответствует pH 0,5–2,0, то такие растворы поддаются экстракцион-

ной переработке. Эти выщелачивающие системы имеют небольшое распространение, так как лишь немногие реагенты устойчивы к окислительному действию HNO_3 .

Помимо растворов выщелачивания, источником получения меди может служить большое количество разнообразных технологических медьсодержащих растворов и сточных вод, которые отличаются по химическому составу и концентрациям входящих в их состав веществ.

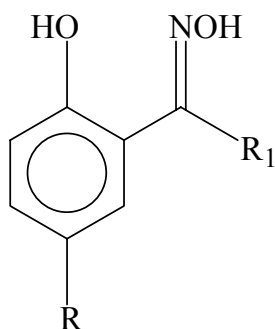
В технологии «экстракция – электролиз» центральное место занимает экстракционный реагент. Задача разработки промышленного реагента гораздо более сложная, чем получение соединения для лабораторного использования, так как первый должен отвечать большему числу требований. В частности, к таким требованиям относятся [5]:

- селективность;
- экстрагирование элемента по возможности без регулирования кислотности водного раствора;
- быстрая экстракция элемента;
- обратимый характер реакции с элементом и его легкая реэкстракция;
- сочетание с легкодоступными и недорогими разбавителями;
- устойчивость;
- экстрагент не должен извлекать анионы;
- низкая растворимость в воде;
- хорошая разделяемость фаз;
- негорючесть, низкая температура вспышки, нетоксичность, неканцерогенность;
- быть по возможности однокомпонентной системой;
- быть относительно доступным и дешевым.

Значимость отдельных позиций сильно меняется в зависимости от решаемой проблемы. Для экстракции меди в гидрометаллургии на первое место выходят требования избирательности и малых потерь с водной фазой. Не существует реагентов, в полной мере отвечающих всем этим требованиям и одинаково пригодных для извлечения меди из любых растворов. Поэтому успешное применение

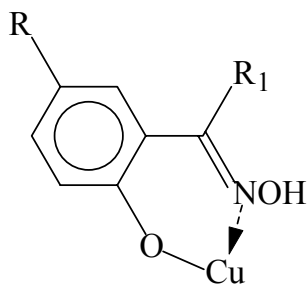
этой технологии зависит от правильности выбора подходящего для данных условий экстракционного реагента, обеспечивающего наиболее полное ее извлечение.

Разработано большое количество соединений, эффективно извлекающих этот элемент из разнообразных сред. Они отличаются не только своим строением, но, зачастую, и химизмом действия. Наиболее широко для извлечения меди используются хелатообразующие экстракционные реагенты [1]. Американской фирмой «Дженерал Миллз» был предложен ряд реагентов класса оксиоксимов под общим коммерческим названием Lix, которые нашли широкое применение в промышленной экстракции меди [6]. Эти реагенты в наибольшей степени отвечают требованиям для извлечения меди из сернокислых сред [2]. Они имеют следующую общую формулу:

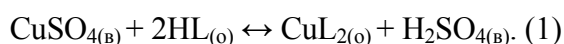


здесь R = Alk; R₁ = H, CH₃, Ph.

Эти реагенты подразделяются на две группы: кетоксимы (R₁ = CH₃, Ph) и альдоксимы (R₁ = H). Они образуют с медью прочные металлоциклы (хелаты):



Уравнение экстракции меди из сернокислых сред этими соединениями может быть изображено следующим образом:



Здесь HL – оксиоксим, подстрочные индексы «в» и «о» обозначают водную и

органическую фазы соответственно. Кетоксимы обладают умеренной экстракционной силой, которая характеризуется степенью, до которой равновесие (1) смещается в сторону образования продуктов реакции. Они селективны, имеют очень небольшой унос с водной фазой, экстрагируют медь из растворов с pH ≥ 1,7–1,8. Для них характерна замедленная кинетика процессов «экстракции – реэкстракции» меди, а также относительно невысокая емкость органической фазы. Указанные экстракционные реагенты плохо извлекают медь из сильноокислых растворов (pH < 1), что требует предварительной нейтрализации или применения других специальных мер.

Кетоксимы были первыми реагентами класса оксиоксимов, которые нашли применение в промышленности. Наиболее широко используются кетоксимы с торговыми названиями Lix 64, Lix 64N, Lix 65N, Lix 84. Хотя все они имеют хорошие технологические свойства и очень эффективны при экстракции меди(II) из растворов с pH > 1,7–1,8, у них нет достаточной экстракционной способности, чтобы извлекать медь(II) при ее низком содержании в растворе выщелачивания или из растворов, имеющих более низкое значение pH. Реагенты следующего поколения – альдоксимы – были разработаны, чтобы преодолеть эти недостатки кетоксимов. Альдоксимы – более сильные экстракционные реагенты. В промышленности используются реагенты с коммерческими названиями Lix 860, Lix 860N. Они могут извлекать медь(II) из более кислых растворов при ее меньшей концентрации, что, очевидно, связано с большей прочностью образующегося медного комплекса. Однако это качество имеет свою обратную сторону – они слишком прочно связывают медь, что не позволяет легко реэкстрагировать ее типичными оборотными электролитами, содержащими 150–200 г/л H₂SO₄. Для ее полной реэкстракции требуется более концентрированная H₂SO₄, но ее концентрация ограничена параметрами электролиза и не может быть увеличена без ухудшения качества получающейся меди. Из-за невозможно-

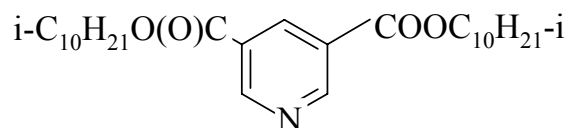
сти увеличить концентрацию кислоты на стадии реэкстракции снижается чистый перенос (количество меди, переносимое реагентами этого типа в цикле экстракции – реэкстракции), а этот показатель является одним из решающих параметров процесса. Поэтому для снижения высокой экстракционной способности альдоксимов их применяют в смесях с различными кислородсодержащими модификаторами, которые образуют с ними ассоциаты, понижающие активность этих реагентов. В качестве модификаторов используют высокомолекулярные спирты, фенолы, эфиры.

Присутствие модификаторов создает дополнительные проблемы: они увеличивают вязкость органической фазы, ухудшают разделение фаз, фенолы оказывают вредное воздействие на материалы конструкций, некоторые модификаторы усиливают разрушение экстракционных реагентов и понижают селективность к меди в присутствии железа. Поэтому в качестве модификаторов стали использовать кетоксимы.

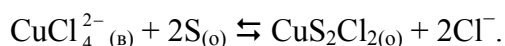
Экстрагенты следующего поколения представляют собой смеси кетоксимов и альдоксимов. Такие смеси сочетают высокую экстракционную способность и скорость извлечения меди альдоксимов с хорошими технологическими характеристиками и устойчивостью кетоксимов. Эти реагенты могут смешиваться в широком диапазоне соотношений, что позволяет менять экстракционную способность смеси таким образом, чтобы она соответствовала конкретному раствору выщелачивания. В настоящее время в промышленности широко применяют смеси с коммерческими названиями Lix 984N, Lix 984.

Для извлечения меди(II) из хлоридных растворов выщелачивания оксиоксимы малопригодны, так как эти растворы могут иметь очень низкое значение pH, при котором экстракция оксиоксимами становится неэффективной; поэтому требуется их нейтрализация. Кроме того, в растворах хлоридного выщелачивания медь находится в виде хлорокомплекса CuCl_4^{2-} , с которым оксиоксимы не взаимодейству-

ют. Чем выше концентрация анионов хлора, тем больше меди будет находиться в виде такого комплекса и тем менее эффективной будет экстракция оксиоксимами. Извлечение меди(II) из хлоридных растворов основано на ином химическом процессе. Для таких растворов предложены не хелатирующие, а сольватирующие реагенты, относящиеся к производным пиридина. В 80-х годах прошлого века для извлечения меди(II) из концентрированных хлоридных растворов был предложен экстракционный реагент с промышленным названием ACORGA CLX-50 [4]. Активным компонентом этого реагента является диизодециловый эфир пиридин-3,5-дикарбоновой кислоты:



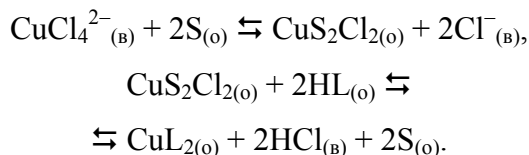
В отличие от оксиоксимов этот реагент не образует хелата с медью, а сольватирует ее. Его взаимодействие с медью можно представить следующим уравнением:



Здесь S – молекула реагента. При использовании этих реагентов высокие концентрации анионов хлора только благоприятствуют экстракции.

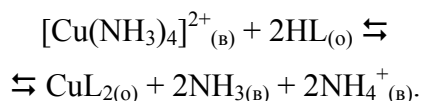
Предложенные реагенты очень эффективны для извлечения меди(II) из хлоридных растворов с высокой концентрацией анионов хлора (4–9 моль/л) и меди (40–50 г/л). Они обладают высокой селективностью к этому элементу в присутствии других обычно сопутствующих ему металлов, включая железо. Однако при электролизе из хлоридных растворов медь получается в виде гранул, которые нуждаются в переплавке. Для устранения этого недостатка было предложено использовать смесь, состоящую из сольватирующего и хелатирующего реагентов. Такая смесь позволяет переносить медь из хлоридных сред в сульфатные с минимальным загрязнением последних хлоридами. Эти смеси эффективно экстрагируют Cu(II) из хлоридных растворов с образованием сольватов CuS_2Cl_2 . Промывание

органической фазы водой с $pH > 4$ удаляет Cl^- , одновременно высвобождающаяся медь(II) переходит в хелат CuL_2 путем взаимодействия с хелатирующим реагентом. Этот процесс можно изобразить следующей схемой:



Далее происходит реэкстракция меди(II) обычным способом с использованием H_2SO_4 .

Для извлечения меди из аммиачных растворов выщелачивания нашли применение два типа реагентов – кетоксимы и β -дикетоны. Ее экстракция этими соединениями может быть изображена следующим уравнением:

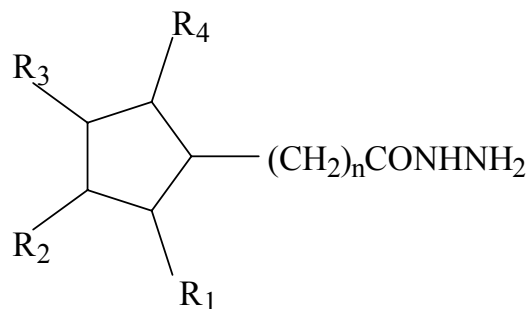


Кетоксимы являются сильными реагентами, способными эффективно извлекать медь в присутствии больших количеств аммиака и солей аммония. Однако ввиду наличия в их структуре фенольной группы они реагируют с аммиаком, образуя соль. Это приводит, во-первых, к уменьшению количества экстрагируемой меди, во-вторых, к переносу аммиака в раствор для электролиза, что вызывает накапливание в нем сульфата аммония, который ухудшает показатели электролиза. Поэтому требуется введение в технологический процесс дополнительной стадии промывки органической фазы для удаления аммиака. Другие представители класса оксиоксимов – альдоксимы – не используются для извлечения меди из аммиачных сред ввиду того, что они переносят аммиак в еще большей степени, чем кетоксимы, из-за присутствия в них модификаторов. β -дикетоны из-за слабых кислотных свойств не образуют соли с аммиаком. У них высокая емкость по меди. Эти соединения являются относительно слабыми экстракционными реагентами, поэтому не могут эффективно извле-

кать медь в присутствии больших количеств аммиака и солей аммония. С другой стороны, это свойство облегчает процесс ее реэкстракции, вследствие чего у этих реагентов достигается высокий чистый перенос меди. По этому показателю β -дикетоны превосходят кетоксимы в 2–2,5 раза. Одним из наиболее широко применяемых β -дикетонов является 1-фенил-1,3-декандион – $PhC(O)CH_2C(O)C_7H_{15}$, имеющий коммерческое название Lix 54 [7].

Кетоксимы являются реагентами, наиболее подходящими для эффективного извлечения меди из растворов с ее высоким содержанием и в присутствии больших количеств аммиака и солей аммония. В других случаях применяются β -дикетоны.

В Институте технической химии УрО РАН разработаны экстракционные реагенты для извлечения меди из сернокислых сред – гидразиды нафтеновых кислот общей формулы



здесь $R_1, R_2, R_3, R_4 = Alk$.

Они имеют ряд преимуществ перед известными реагентами, в частности очень высокую селективность к меди в присутствии большого количества железа, и могут использоваться для ее извлечения из растворов с ее малым содержанием, когда применение оксиоксимов экономически неэффективно [8].

Для извлечения меди из аммиачных растворов предложены N,N -диалкилгидразиды общей формулы $RCONHN(R')_2$. Эти реагенты, так же как и β -дикетоны, не переносят аммиак и по комплексу свойств находятся примерно на одном уровне с ними [10].

Библиографический список

1. *Flett D.S.* Solvent extraction in hydrometallurgy // *Chem. Indust.* – 1977. – № 17. – P. 706–712.
2. *Kordosky G. A.* Copper Solvent Extraction: The State of the Art // *JOM: J. Miner. Metals and Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 44. – № 5. – P. 40–46.
3. *Peacey J., Robles E.* Overview of heap leaching/SX/EW // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China.* – 2004. – Vol. 14. – № 3. – P. 560–561.
4. *Separation Process in Hydrometallurgy.* / *R.F. Dalton, R. Price, E. Hermana, B. Hoffman* / Ed. *Davies G.A.* – Eilis Horwood Limited, Chichester, 1987. – 468 p.
5. *Swanson R.R.* Liquid Ion Exchange: Organic Molecules for Hydrometallurgy // *Proc. Intern. Solv. Extr. Conf. (ISEC'77).* – 1979. – CIM Special – Vol. 21. – P. 3–8.
6. *Szymanowski J., Borowiak-Resterna A.* Chemistry and analytical characterization of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties // *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1991. – Vol. 22. – № 1, 2. – P. 519–566.
7. *Ramesh V., Rao G.N.* Extraction of metals with a commercial β -diketone extractant (Lix 54) // *Indian J. Technol.* – 1987. – Vol. 25. – № 9. – P. 418–420.
8. Гидразиды алициклических карбоновых кислот как экстрагенты для меди / *А.В. Радусев, В.Ю. Гусев, Г.С. Богомазова, А.М. Копанев, Г.К. Кулмухаммедов* // *Журн. приклад. химии.* – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1283–1289.
9. Об использовании экстракции и электролиза при переработке медьсодержащих растворов на руднике «Асарел» / *П. Хаджиев, А. Хаджиев, М. Кун, Д. Кепль* // *Цветные металлы.* – 1998. – № 4. – С. 40–42.
10. *Радусев А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю.* Комплексообразование и экстракция меди(II) с N',N'-диалкилгидразидами 2-этилгексановой кислоты // *Журн. неорганической химии.* – 2007. – Т. 52. – № 8. – С. 1405–1408.