

高位阻 β -二酮和 LIX 84 混合萃取剂从氨性溶液中萃取铜

向延鸿, 尹周澜, 冉 盈, 胡慧萍, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 以 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 氨性溶液为被萃水相, 研究高位阻 β -二酮和 LIX 84 混合萃取剂对铜的萃取。考察混合萃取剂 β -二酮和 LIX 84 总浓度及相对含量、被萃水相 pH 值及总氨浓度和相比等因素对铜萃取的影响。结果表明, 最优萃取条件如下: β -二酮与 LIX 84 的体积比为 1:1, 萃取剂浓度为 20%, 水相铜离子浓度为 3 g/L, 总氨浓度为 3 mol/L (氨与氯化铵的摩尔比为 1:2), 初始 pH 值为 8.95, 相比(O/A)为 1:1, 反萃剂(硫酸)浓度为 90 g/L。在此最优条件下, 铜萃取率接近 100%, 共萃氨量为 36.1 mg/L, 反萃率达 97%。

关键词: 氨性溶液; 萃取剂; 萃取; 铜; 共萃氨

中图分类号: TF811; TF804.2

文献标志码: A

Solvent extraction of copper from ammonia solutions by sterically hindered β -diketone and LIX 84

XIANG Yan-hong, YIN Zhou-lan, RAN Ying, HU Hui-ping, CHEN Qi-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The extraction performance of copper with a sterically hindered β -diketone and LIX 84 from $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ ammonia solutions was studied. The effects of extractant concentration, relative content of β -diketone and LIX 84 in organic phase, pH of aqueous phase, total ammonia concentration and phase ratio on copper extraction were tested. The results indicate that the optimum extraction conditions are as follows: the relative content of β -diketone and LIX 84 is 1:1, the concentration of extractant is 20%, the concentration of copper and total ammonia is 3 g/L and 3 mol/L, respectively, pH of aqueous phase is 8.95, phase ratio is 1:1, and the stripping concentration of sulphuric acid is 90 g/L. Under the optimum extraction condition, the extraction rate and stripping efficiency are nearly 100% and 97%, respectively, and the co-extraction ammonia is only 36.1 mg/L.

Key words: ammonia solution; extractant; solvent extraction; copper; co-extraction ammonia

东川汤丹高钙镁(CaO+MgO质量分数大于40%)、低品位(铜含量为0.64%)氧化铜矿,是我国乃至世界都非常典型的难处理矿^[1-6]。氨浸-萃取-电积工艺是从高碱性脉石氧化铜矿中回收铜的有效方法之一。萃取是该工艺中的一个关键步骤,而铜萃取剂作为该技术的一个重要部分起着决定性作用。目前,国内外铜萃取剂主要有羟肟类、7-取代-8-羟基喹啉、三元胺和季胺盐类、 β -二酮类等^[7-9]。研究表明,酸性较弱的羟肟类萃取剂和 β -二酮类萃取剂较适合于应用在氨

性溶液中铜的萃取。LIX 84 是典型的羟肟类萃取剂,萃取能力强,选择性好,但是存在反萃困难和共萃氨量高等问题^[10-13];由于贫电解液不断循环至反萃取过程,共萃氨进入反萃系统,若不及时排放,硫酸铵就会不断积累,并在电解槽中析出硫酸盐晶体^[10,14]。目前,商品化的 β -二酮类萃取剂主要有霍齐斯特化学公司的DK 16和汉高公司的LIX 54。 β -二酮类萃取剂具有萃取速度快、反萃容易、共萃氨低等优点^[6,15]。KYUCHOUKOV等^[12]使用了LIX 84和LIX54混

合萃取剂,并证明了混合萃取剂萃取铜的优势,但仅从热力学角度就铜萃取率和反萃率的影响进行探讨,没有涉及共萃氨的影响。此外,LIX 54在氨性条件下容易变质^[16],1995年智利依斯康迪达公司(Escondida)采用LIX 54在氨性溶液中萃取铜,由于LIX 54变质而导致投产后出现反萃困难的问题,最终被迫停产。

针对商品的 β -二酮类萃取剂稳定性差的问题,本课题组合成了高位阻 β -二酮萃取剂(1-(4'-十二烷基)苯基-3-叔丁基-1,3-丙二酮)^[17],该萃取剂具有稳定性好,共萃氨量低等特点。综合考虑铜萃取能力和共萃氨量的要求,本文作者采用高位阻 β -二酮和LIX 84混合萃取剂从氨性浸出液中萃取铜,以期充分利用各自的优势,达到铜萃取效果好、共萃氨量低、反萃容易、稳定性好的萃取目的。同时考察了混合萃取剂高位阻 β -二酮和LIX 84总浓度及相对含量、被萃水相pH值及总氨浓度和相比等因素对铜萃取率和共萃氨量的影响,找到混合萃取剂的最佳体积比与最佳萃取条件,为氨性溶液中铜的萃取工艺提供基本数据与方法。

1 实验

1.1 溶液的配制

有机相通过采用实验室合成的高位阻 β -二酮和科宁(Cognis)公司提供的LIX 84按一定比例溶解于260#煤油(由上海莱雅仕公司提供)中得到。萃取剂浓度以纯萃取剂在有机相中的体积分数计量。以配置浓度为20% β -二酮和LIX 84比例为1:1的混合萃取剂为例:用移液管分别移取10 mL纯 β -二酮和LIX 84于100 mL容量瓶,用260#煤油定容至刻度。水相由二水合氯化铜(AR)、氯化铵(AR)和浓氨水(AR)通过一定比例溶于蒸馏水配制而成。反萃液为一定浓度的硫酸溶液。

1.2 实验步骤及分析方法

以 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 氨性溶液为被萃水相, β -二酮和LIX 84的260#煤油溶液为有机相,按一定相比混合,在康氏振荡器中充分振荡,静置分层,分液得到萃余液和负载有机相,用原子吸收分光光度法^[18-19]测定水相中铜离子浓度,用差减法求得有机相中铜离子浓度,进而求出铜萃取率。铜萃取率计算公式如下:

$$\eta = \frac{\rho_A V_A - \rho_B V_B}{\rho_A V_A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为铜萃取率,%; ρ_A 表示被萃水相铜离子浓

度,g/L; V_A 表示被萃水相体积,L; ρ_B 表示萃余液铜离子浓度,g/L; V_B 表示萃余液体积,L。

负载有机相经离心分离,除去夹带水相,取有机相与等体积的180 g/L(反萃实验除外)硫酸溶液于锥形瓶中,在康氏振荡器中充分振荡,静置分层,分液得到水相。取适量水相用凯氏定氮仪定氮后用纳氏比色法测得氨浓度^[20]。另取一部分水相,用原子吸收分光光度法测定铜离子浓度,计算反萃率。计算公式如下:

$$\eta' = \frac{\rho_C V_C}{\rho_A V_A - \rho_B V_B} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η' 为铜反萃率,%; ρ_C 表示反萃液中铜离子浓度,g/L; V_C 表示反萃液体积,L。

2 结果与讨论

2.1 平衡时间的测定

实验条件如下:水相为铜离子浓度3 g/L、总氨浓度3 mol/L的铜氨溶液,其中 $[\text{NH}_3]=1$ mol/L, $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2$ mol/L;有机相由 β -二酮和LIX 84各按10%(体积分数)溶解于260#煤油中得到;相比(O/A)为1:1,萃取温度为25℃,萃取时间分别取1、3、5、10、15和20 min。考察了萃取时间对铜萃取率的影响,结果如图1所示。

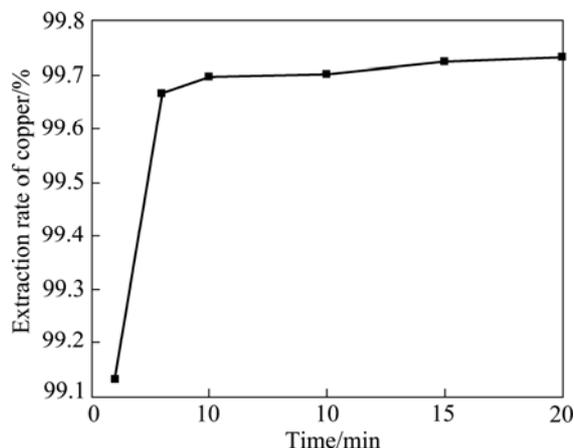


图1 平衡时间的测定

Fig.1 Determination of equilibrium time

由图1可以得知,随着萃取时间的延长,铜萃取率增加;当萃取时间为5 min时,铜萃取率达到99.7%,萃取基本达到平衡。实验过程中还观察到静置2 min后两相均透明清亮,无乳化现象,表明混合萃取剂萃取速度较快,分相良好。为充分达到萃取平衡,以下实验均选定萃取时间为20 min。

2.2 β -二酮和 LIX 84 相对含量对铜萃取率和共萃氨量的影响

实验条件如下: 水相为铜浓度 3 g/L、总氨浓度 3 mol/L 的铜氨溶液, 其中 $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2 \text{ mol/L}$; 有机相由 β -二酮和 LIX 84 溶于 260#煤油中得到; 相比(O/A)为 1:1, 萃取温度为 25 , 恒温震荡 20 min。考察了有机相中萃取剂总体积分数为 20%时, 萃取剂中 β -二酮和 LIX 84 的相对含量对铜萃取率和共萃氨量的影响, 结果如图 2 所示。

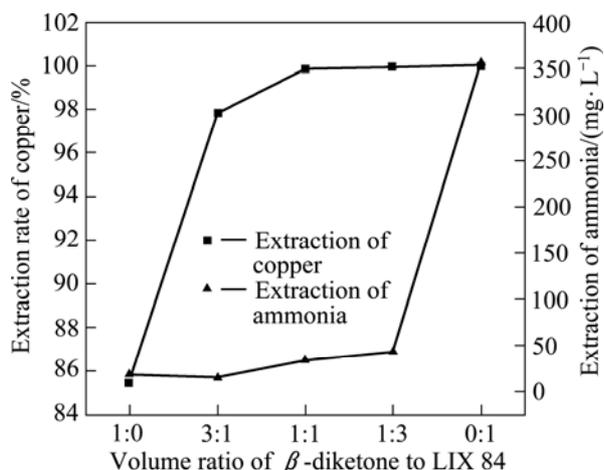


图 2 β -二酮和 LIX 84 相对含量对铜萃取率和共萃氨量的影响

Fig.2 Effect of relative content of β -diketone and LIX 84 on extraction rate of copper and extraction of ammonia

由图 2 可以得知: 1) LIX 84 的添加可以有效提高铜萃取率, β -二酮和 LIX 84 混合后, 铜萃取率随着有机相中 LIX 84 含量的增加而逐渐增加, 当 β -二酮和 LIX 84 体积比为 1:1 时, 铜萃取率已接近 100%, 表明通过往 β -二酮中加入 LIX 84 后, 其铜萃取能力比单独适用 β -二酮有较大提高; 2) 共萃氨量随着 LIX 84 含量的增加而逐渐升高, 当 LIX 84 含量由 10% 上升到 20% 时, 负载有机相中共萃氨量由 33.6 mg/L 显著上升到 355.8 mg/L, 说明 LIX 84 共萃氨很严重, 通过互配 β -二酮能有效降低共萃氨量。综合考虑铜萃取能力和共萃氨量的影响, 以下实验选定 β -二酮和 LIX 84 的相对含量为 1:1。

2.3 萃取剂浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响

实验条件如下: 水相为铜浓度 3 g/L、总氨浓度 3 mol/L 的铜氨溶液, 其中 $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2 \text{ mol/L}$; 有机相由 β -二酮和 LIX 84 按体积比 1:1 溶于 260#煤油中得到; 相比(O/A)为 1:1, 萃取温度为 25 ,

恒温震荡 20 min。考察了萃取剂浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响, 结果如图 3 所示。

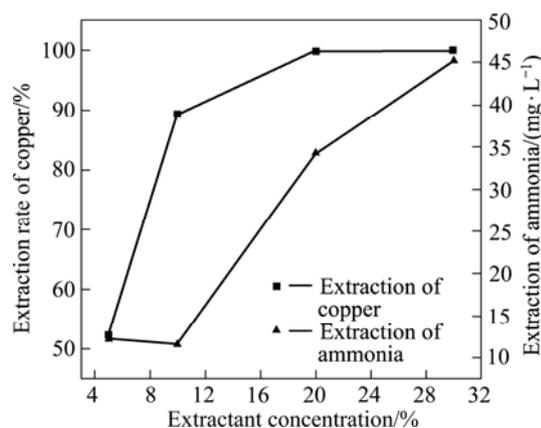


图 3 萃取剂浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响

Fig.3 Effect of extractant concentration on extraction rate of copper and extraction of ammonia

由图 3 可以得知: 1) 随着有机相中萃取剂浓度的升高, 铜萃取率显著升高, 当混合萃取剂浓度达到 20% 时, 萃取率高达 99.85%; 2) 随着萃取剂浓度的升高, 共萃氨量也随之上升, 萃取剂浓度为 20% 时, 共萃氨量只有 34.23 mg/L。综合考虑铜萃取能力和共萃氨量的影响, 以下实验选定总萃取剂浓度为 20%。

2.4 相对对铜萃取率和共萃氨量的影响

实验条件如下: 水相为铜浓度 3 g/L、总氨浓度 3 mol/L 的铜氨溶液, 其中 $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2 \text{ mol/L}$; 有机相由 β -二酮和 LIX 84 各按 10% 溶解于 260#煤油中得到; 按选定的相比(O/A)为 1:3、1:2、1:1、2:1 和 3:1; 萃取温度为 25 , 恒温震荡 20 min。考察相对对铜萃取率和共萃氨量的影响, 结果如图 4 所示。

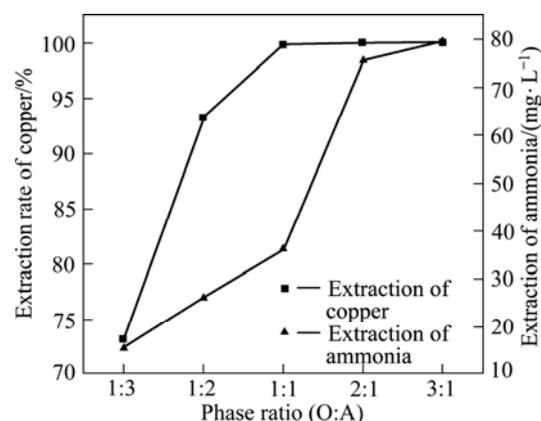


图 4 相对对铜萃取率和共萃氨量的影响

Fig.4 Effect of phase ratio on extraction rate of copper and extraction of ammonia

从图4可以得知:1)随着相比(O/A)的升高,铜萃取率不断升高,铜萃取率由相比(O/A)为1:3时的73.18%显著上升到相比为1:1时的99.85%,且随着相比(O/A)的继续增加,铜萃取基本完全;2)共萃氨量随着相比的升高不断升高。当相比为1:1时,共萃氨量为36.12 mg/L;当相比超过1:1时,共萃氨量显著上升。综合考虑铜萃取能力和共萃氨量的影响,以下实验选定萃取相比(O/A)为1:1。

2.5 水相初始 pH 值对铜萃取率和共萃氨量的影响

实验条件如下:水相为铜浓度 3 g/L、总氨浓度 3 mol/L 的铜氨溶液,其中 $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2 \text{ mol/L}$,pH 值由 HCl 或 NaOH 溶液调节,pH 值在 4.5~7.5 范围内为沉淀区^[21],有机相由 β -二酮和 LIX 84 各按 10%溶解于 260[#]煤油中得到;相比(O/A)为 1:1,萃取温度为 25^oC,恒温震荡 20 min。考察了水相初始 pH 值对铜萃取率和共萃氨量的影响,结果如图 5 所示。

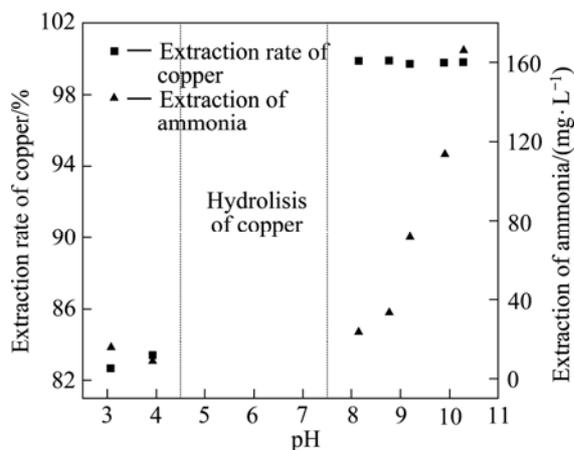


图5 水相初始 pH 值对铜萃取率和共萃氨量的影响

Fig.5 Effect of initial pH of aqueous phase on extraction rate of copper and extraction of ammonia

从图5可以得知:1)铜萃取率在酸性条件下远不及碱性条件下萃取率,pH 值为 3.08 时,铜萃取率仅为 82.69%;当 pH 大于 8 时,铜萃取基本完全并保持不变。高位阻 β -二酮和 LIX 84 均属于螯合类萃取剂,在萃取金属过程中释放出氢离子^[22]。由此可知,相比于酸性条件,碱性条件更有利于萃取进行。在实际体系中,碱性条件下,铜萃取完全,且随 pH 值变化不大,说明混合萃取剂在碱性条件下萃铜能力很强。2)在酸性条件下,共萃氨量很低。碱性条件下,共萃氨量随着被萃水相 pH 值的增加而显著增加。当 pH 值从 8.15 升至 10.29 时,共萃氨量由 23.95 mg/L 显著上升至 166 mg/L。被萃水相中的氨离子(NH_4^+)和游离氨

(NH_3)存在以下平衡^[23]:



FLETT 和 MELLING^[15, 24]比较了不同螯合萃取剂对 NH_3 的萃取,认为以 NH_3HR 的形式被萃取。酸性条件下,平衡右移,水相中自由氨浓度减小,共萃氨量降低,碱性条件下,自由氨浓度增加,共萃氨量升高,且随着 pH 值的升高而显著升高。

2.6 水相总氨浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响

实验条件如下:水相铜浓度 3 g/L、 NH_3 和 NH_4Cl 的摩尔比为 1:2,pH 值为 8.95;有机相由 β -二酮和 LIX 84 各按 10%溶解于 260[#]煤油中得到;相比(O/A)为 1:1。萃取温度为 25^oC,恒温震荡 20 min。考察了水相总氨浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响,结果如图 6 所示。

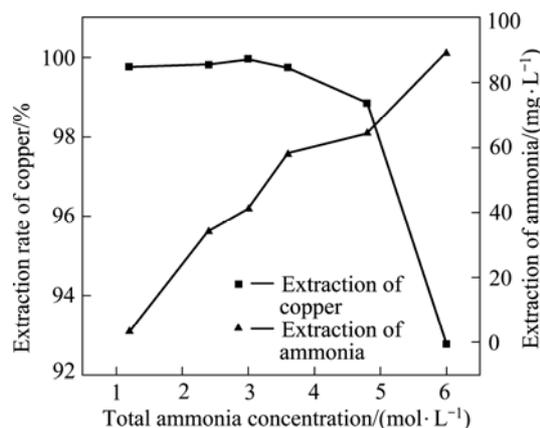


图6 总氨浓度对铜萃取率和共萃氨量的影响

Fig.6 Effect of total ammonia concentration on extraction rate of copper and extraction of ammonia

从图6可以得知:1)铜萃取率随着水相中总氨浓度的升高而降低。在氨性体系中,铜与氨形成铜氨配合物 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)^[25]。在相同的 pH 值和铜离子浓度条件下,总氨浓度越高,被萃水相的自由氨浓度越高,铜离子和氨结合生成铜氨配合物,故铜萃取率降低;总氨浓度从 1 mol/L 上升到 5 mol/L 时,铜萃取率基本保持在 98%以上,总氨为 6 mol/L 时,铜萃取率为 92%以上,说明混合萃取剂在氨性溶液中铜萃取能力强。2)共萃氨量随着总氨浓度的升高而增加;共萃氨量由总氨为 1 mol/L 时的 3.1 mg/L 上升到总氨为 6 mol/L 时的 89.1 mg/L;在相同的 pH 值和铜离子浓度条件下,总氨浓度越高,被萃水相的自由氨浓度越高,共萃氨量增加,但在矿物浸出时,总氨浓

度越低, 铜浸出率越低。综合考虑铜萃取能力和共萃氨量的影响, 水相中总氨浓度选用 3 mol/L, 此时铜萃取率保持在 99% 以上, 共萃氨量仅为 40 mg/L。

2.7 萃取等温线与萃取理论级数求解

实验条件如下: 水相为铜浓度 3 g/L、总氨浓度 3 mol/L 的铜氨溶液, 其中 $[\text{NH}_3]=1 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{NH}_4\text{Cl}]=2 \text{ mol/L}$, pH 值为 8.95; 有机相分别为 20% 高位阻 β -二酮和 20% 的混合萃取剂。按测相比方法^[26]分别测得萃取等温线, 如图 7 所示。

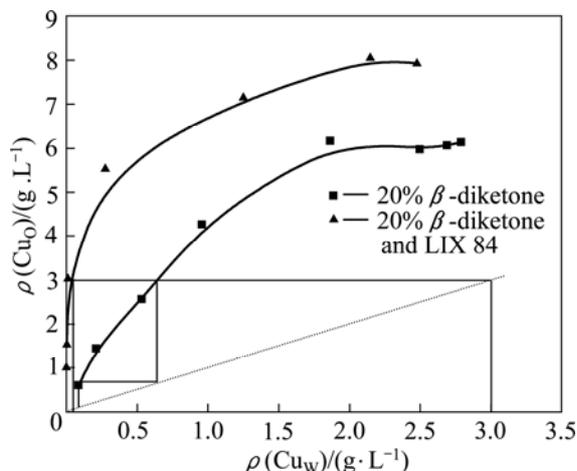


图 7 萃取等温线

Fig.7 Extraction isotherm

根据萃取等温线, 用 McCabe-Thiele 图解法^[26]估算萃取级数, 得出对含铜 3 g/L 的氨性溶液。若采用 20% 的高位阻 β -二酮, 在相比(O/A)1:1 的条件下要达到萃取工艺要求, 需要两级逆流萃取; 而采用 20% 的混合萃取剂在相比(O/A)1:1 的条件下, 只需一级萃取。实验室用混合萃取剂一级萃取实验证明, 水相中铜含量降到 0.012 g/L, 铜萃取率达 99% 以上, 同时共萃氨量仅为 36.1 mg/L。

2.8 反萃剂酸度对反萃率的影响

按以上最佳条件萃取所得负载有机相, 离心分离后与不同浓度硫酸溶液按相比(O/A)为 1:1 在 25℃ 下恒温震荡 20 min。考察了硫酸浓度对反萃率的影响, 结果如图 8 所示。

从图 8 可以得知, 随着硫酸浓度的升高, 铜反萃率不断升高, 硫酸浓度为 90 g/L 时, 铜反萃率已达 97.4%。而单用 LIX 84 萃铜后, 要达到相同的反萃效果需要加入 160~180 g/L 的硫酸^[6], 这表明混合萃取剂的反萃性能良好。

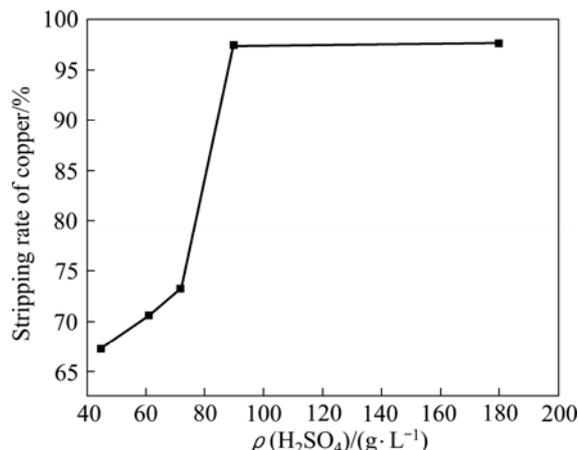


图 8 硫酸浓度对反萃率的影响

Fig.8 Effect of sulfuric acid concentration acid on stripping rate of copper

3 结论

1) 用自主合成的高位阻 β -二酮和 LIX 84 按一定体积比混合而得的萃取剂具有铜萃取能力强、共萃氨量低、反萃容易等良好的萃取性能。

2) 在水相铜离子浓度为 3 g/L, 总氨浓度为 3 mol/L, 水相 pH 值为 8.95, 相比为 1:1 的条件下, 选用总浓度为 20% 的混合萃取剂(高位阻 β -二酮和 LIX 84 最佳配比为 1:1)进行萃取, 单级铜萃取率高达 99% 以上, 共萃氨量为 36.1 mg/L, 反萃酸度为 90 g/L, 且反萃率达 97% 以上。

3) 铜萃取率随着有机相总浓度、萃取相比、被萃水相初始 pH 值的升高而升高, 随着被萃水相中总氨浓度的升高而降低。而共萃氨量随着有机相总浓度、萃取相比、被萃水相初始 pH 值和总氨浓度的升高而升高。

REFERENCES

- [1] 方建军, 李艺芬, 鲁相林, 张文彬. 低品位氧化铜矿石常温常压氨浸工艺影响因素研究与工业应用结果[J]. 矿冶工程, 2008, 28(3): 81-83.
FANG Jian-jun, LI Yi-fen, LU Xiang-lin, ZHANG Wen-bin. Effects and industry application of ammonia leaching of low copper oxide ore under normal temperature and pressure[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(3): 81-83.
- [2] 刘殿文, 张文彬. 东川汤丹难处理氧化铜矿加工利用技术进步[J]. 中国工程科学, 2005, 7(s1): 260-265.

- LIU Dian-wen, ZHANG Wen-bin. Processing technology advancements on Tangdan refractory copper oxide ores in Yunnan province[J]. *Engineering Science*, 2005, 7(s1): 260–265.
- [3] 王荣生, 张文彬, 徐晓军. 东川汤丹难选氧化铜矿石的选冶处理方法的研究现状[J]. *国外金属矿选矿*, 1998(4): 16–18.
WANG Rong-sheng, ZHANG Wen-bin, XU Xiao-jun. Research status quo of ore dressing and metallurgical methods on Tangdan refractory copper oxide ores[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1998(4): 16–18.
- [4] 金继祥. 东川汤丹难选氧化铜矿石新工艺试验进展[J]. *云南冶金*, 1997, 26(2): 22–30.
JIN Ji-xiang. Development of new technological process on Tangdan refractory copper oxide ores[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1997, 26(2): 22–30.
- [5] 方建军, 李艺芬, 张文彬. 高钙镁难选氧化铜矿处理技术的进展[J]. *矿冶*, 2008, 17(4): 55–57.
FANG Jian-jun, LI Yi-fen, ZHANG Wen-bin. Advance on treatment technology for refractory oxidized copper ores with gangues containing high calcium and magnesium[J]. *Mining and Metallurgy*, 2008, 17(4): 55–57.
- [6] 刘大星, 赵炳智, 蒋开喜, 王春云, 张培文. 汤丹高碱性脉石难选氧化铜矿的试验研究和工业实践[J]. *矿冶*, 2003, 12(2): 49–62.
LIU Da-xing, ZHAO Bing-zhi, JIANG Kai-xi, WANG Chun-yun, ZHANG Pei-wen. Study on treatment of Tangdan refractory copper oxide ore with high content of alkali gangues[J]. *Mining and Metallurgy*, 2003, 12(2): 49–62.
- [7] 雷吟春, 刘云派, 朱传华. 工业用铜萃取剂研制的新进展[J]. *湖南有色金属*. 2008, 24(2): 41–45.
LEI Yin-chun, LIU Yun-pai, ZHU Chuan-hua. A new advance in development of extractants for copper industry[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2008, 24(2): 41–45.
- [8] 郭华军, 王晓琼, 李新海, 张新明, 王志兴, 彭文杰, 许声飞. BK992 萃取除铜净化硫酸镍钴溶液[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(5): 806–812.
GUO Hua-jun, WANG Xiao-qiong, LI Xin-hai, ZHANG Xin-ming, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, XU Sheng-fei. Extraction of copper from nickel and cobalt sulfate solution with BK992[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(5): 806–812.
- [9] 张小娟, 李鑫钢, 曹宏斌, 张懿. LK-C2 从废线路板酸性浸出液中萃取回收铜[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(12): 2284–2290.
ZHANG Xiao-juan, LI Xin-gang, CAO Hong-bin, ZHANG Yi. Selective solvent extraction of copper from acid leaching solution of PCBs with LK-C2[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(12): 2284–2290.
- [10] PARIJA C, SARMA P, BHASKARA V R. Separation of nickel and copper from ammoniacal solutions through co-extraction and selective stripping using LIX84 as the extractant[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54: 195–204.
- [11] SENGUPTA B, BHAKHAR M S, SENGUPTA R. Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 89(3/4): 311–318.
- [12] KYUCHOUKOV G, BOGACKI M B, SZYMANOWSKI J. Copper extraction from ammoniacal solutions with LIX 84 and LIX 54[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 4084–4089.
- [13] 刘春轩, 胡慧萍, 韩雪涛, 梁敬文, 陈启元. TBP 对 LIX84 由 Cu^{2+} - NH_3 - Cl^- - H_2O 系萃取铜及氨的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(6): 86–92.
LIU Chun-xuan, HU Hui-ping, HAN Xue-tao, LIANG Qi-wen, CHEN Qi-yuan. Extraction of copper and ammonia from Cu^{2+} - NH_3 - Cl^- - H_2O system with mixture of LIX 84 and TBP[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(6): 86–92.
- [14] RITCEY G M, ASHBROOK A W. 溶剂萃取: 原理和在冶金工艺中的应用[M]. 孙方玖, 邓佐卿, 张帆, 译. 北京: 原子能出版社, 1985: 111–119.
RITCEY G M, ASHBROOK A W. Solvent extraction: Principles and applications to process metallurgy[M]. SUN Fang-jiu, DENG Zuo-qing, ZHANG Fan, transl. Beijing: Atomic Energy Press, 1985: 111–119.
- [15] FLETT D S, MELLING J. Extraction of ammonia by commercial copper chelating extraction[J]. *Hydrometallurgy*, 1979, 4: 135–146.
- [16] 朱屯. 萃取与离子交换[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 280–281.
ZHU Tun. Extraction and ion-exchange[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 280–281.
- [17] FU Weng, CHEN Qi-yuan, WU Qian, HU Hui-ping, BAI Lan. Solvent extraction of zinc from ammoniacal/ammonium chloride solutions by a sterically hindered β -diketone and its mixture with tri-n-octylphosphine oxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100: 116–121.
- [18] GB/T2466.1—1996. 中华人民共和国国家标准—硫铁矿和硫精矿中铜含量的测定[S].
GB/T2466.1—1996. Pyrites and concentrate-determination of copper content[S].
- [19] YS/T240.9—2007. 中华人民共和国有色金属行业标准—铋精矿化学分析方法—铜量的测定—碘量法和火焰原子吸收光谱法[S].
YS/T240.9—2007. Methods for chemical analysis of bismuth concentrate—Determination of copper content—Iodometric method and the flame atomic absorption spectrometric

- method[S].
- [20] GB/T7479—87. 中华人民共和国国家标准—水质—氨氮的测定—纳氏试剂分光光度法[S].
GB/T7479—87. Water quality—Determination of ammonium—Nessler's reagent spectrophotometry[S].
- [21] ROSINDA M, ISMAEL C, LURDES M, GAMEIRO F, CARVALHO J M R. Extraction equilibrium of copper from ammoniacal media with LIX 54[J]. Separation Science and Technology, 2004, 39(16): 3859–3877.
- [22] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 84–86.
MA Rong-jun. Extractive metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 84–86.
- [23] 朱 屯. 现代铜湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 74.
ZHU Tun. Copper hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 74.
- [24] FLETT D S, MELLING J. Extraction of ammonia by diketone extractants[J]. Hydrometallurgy, 1980, 5: 283.
- [25] SMITH R M, MATELL A E. Critical stability constants: Inorganic complexes[M]. Vol. 4. New York and London: Plenum Press, 1976.
- [26] 杨俊庸, 刘大星. 萃取[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 18–20.
YANG Jiao-yong, LIU Da-xing. Extraction[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 18–20.

(编辑 何学锋)