

文章编号 :1007 - 649X(2001)01 - 0081 - 03

氧化铜矿联产硫酸铜和氧化铁的研究

彭国胜

(郑州工业大学化工学院 河南 郑州 450002)

摘 要 :介绍湿法酸解氧化铜矿 联产硫酸铜和氧化铁的工艺.工艺流程是将铜矿粉进行酸浸 ,先结晶 ,然后对硫酸铜母液进行置换除杂 ,将除杂工序中的铁盐制得三氧化二铁.论述了反应酸浓度、酸浸时间、液固比、焙烧温度对湿法生产的影响 ,确定最佳工艺条件为 :硫酸浓度 20% ,时间 3 h ,液固比 2.8:1 ,温度 580 ℃.实验表明 本工艺联产的硫酸铜和氧化铁均符合国家标准 ,并且在工业生产中是可行的.

关键词 :湿法 ;氧化铜矿 ;硫酸铜 ;氧化铁

中图分类号 :TQ 115 文献标识码 :A

0 引言

硫酸铜和三氧化二铁是主要的无机化工原料 ,同时在石油化工、印染、饲料加工、农药等部门都有广泛的用途.硫酸铜的生产方法较多 ,其中一种是将回收的废紫铜经氧化、酸溶、结晶等步骤而得到产品 ;另一种是以硫化铜矿生产硫酸铜 ,将铜精粉在 560 ℃温度下进行硫酸化焙烧 ,经浸取、净化^[1]、分离而制得.但上述二种传统工艺在生产成本及环境污染方面存在一定的弊端 ,从而限制了硫酸铜的生产.本研究用氧化铜矿(赤铜矿、孔雀石、黑铜矿等)联产硫酸铜和三氧化二铁与传统工艺有所区别 ,它主要采用新的湿法工艺 ,用含铜量约 8% 的氧化铜矿石经粉碎进行酸浸 ,结晶后对硫酸铜母液进行水解除杂 ,同时将水解中和得到的 $Fe(OH)_3$ 经煅烧即得三氧化二铁 ,最后得到符合国家标准的工业硫酸铜和三氧化二铁两种产品.本研究不仅为生产硫酸铜找到一种新的原料 ,而且工艺简单 ,设备投资少 ,生产成本较低 ,因此具有较高的经济效益和社会效益.

1 工艺流程

1.1 原料

生产硫酸铜的主要原料为氧化铜矿(含 Cu 8%) 工业硫酸(98%) ,辅料有高锰酸钾(99.3% ,广州红卫电化厂产)、废铁屑等.新密市矿物饲料

厂采用陕西安康氧化铜矿进行实验 ,矿物成份主要是孔雀石、氧化铜和蓝铜矿 ,其余大部分为硅酸盐和其他金属氧化物 ,铜含量一般在 8% 左右 ,矿石的化学组成列于表 1.

表 1 氧化铜矿石化学组成

Table 1 Chemical composition of copper oxide ore							
组成	Cu	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Zn	MgO
质量分数/%	6.83	53.7	7.15	9.07	2.59	0.36	7.4

1.2 工艺流程

用氧化铜矿生产硫酸铜 ,虽然具有成本较低的优势 ,但如果将酸解液全部用铁置换出海绵铜 ,再生产硫酸铜^[3] ,则能耗高 ,设备投资大 ,生产周期长.为了使生产工艺更趋于合理 ,我们着重研究水解除杂 ,把全部置换变为仅对结晶后的硫酸铜母液进行置换反应 ,工艺操作的主要环节是酸解矿石 ,水解除杂得到三氧化二铁、母液结晶、置换等工序.其工艺流程见图 1.

2 基本原理

用氧化铜矿生产硫酸铜时 ,将含 10% 左右的 CuO 矿经粉碎(粒度为 0.125×10^3 nm) ,酸浸、除杂、酸溶、结晶、置换等工序进行操作.铜矿中的铜主要以 CuO , $Cu_2(OH)_2CO_3$ 等形态存在 ,用硫酸对粉碎后的矿粉进行酸浸.

当第一次结晶后的 $CuSO_4$ 母液中铁含量增大后 ,若继续进行浓缩结晶 ,则产品中的铁含量超

收稿日期 2000 - 10 - 14 ,修订日期 2000 - 12 - 02
作者简介 彭国胜(1964 -) 男 ,河南省唐河县人 ,郑州工业大学工程师 ,主要从事无机盐开发方面的研究.

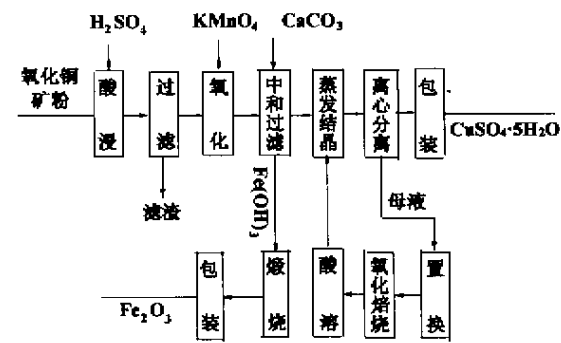


图 1 工艺流程示意图

Fig.1 Schematic of process

标,因此,必须对母液进行置换。

由 Cu, Al, Fe 标准电极电位 E° 值可知, $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 为 +0.337, 其氧化态 Cu^{2+} 容易得到电子, 本身被还原, 而 $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ 均比 $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 低, 在置换反应中, 铁具有较强的还原能力, 使 Cu^{2+} 还原为 Cu, 而本身被氧化为 Fe^{2+} 。

3 实验与数据处理

在整个实验过程中, 酸浸、除杂及焙烧是比较重要的操作环节, 其工艺条件的确定直接影响产品的质量、产率及生产成本。因此, 我们对这些条件作了大量的试验, 并对主要工艺条件进行优化。

3.1 酸浸

由于碱式碳酸铜矿石与硫酸反应产生大量的 CO_2 气体, 同时矿石中的钙离子又能生成难溶的 CaSO_4 附着于矿石颗粒的表面^[4], 因此, 浸出过程是由固体物料、液体与气体组成的多相体系。为此, 我们作了几项酸浸条件试验。

3.1.1 硫酸耗量

为了提高铜的浸出率, 必须控制反应液的酸度, 硫酸应适当过量, 如表 2 所示。硫酸用量不足, 则会降低矿石的溶解而使铜的浸取率很低; 反之, 硫酸用量太大, 又会加大矿石的溶解, 使铝、硅等非铜杂质进入反应液中, 影响后序净化过程。

表 2 硫酸耗量对铜浸出率的影响

Table 2 Effect of amount of vitriol on copper extraction rate

H ₂ SO ₄ 过量百分比/%	铜浸出率/%	铝浸出率/%
101	88.5	0.21
103	91.07	0.35
105	93.25	0.96
108	97.87	1.60
110	98.01	2.85

3.1.2 反应时间

控制不同的反应时间, 得到图 2 所示的规律,

在反应温度一定, 反应液酸度过量的情况下, 反应时间越长, 铜的浸取率越高, 但反应时间太长, 又会过多地溶解其它杂质, 既影响了后序过滤操作, 又增加了酸耗量。

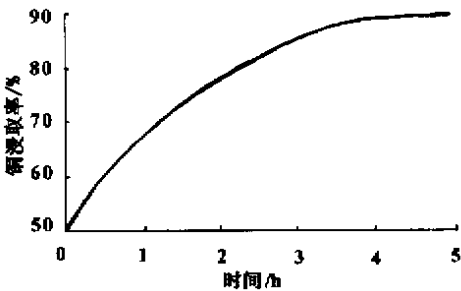


图 2 反应时间对铜浸取率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on copper extraction rate

除酸度及反应时间外, 反应温度、液固比、矿粉粒度等因素也对铜浸出率影响较大。通过对这些因素进行试验, 最后确定该矿粉酸浸最佳工艺条件为: 酸浸温度 85 ~ 90 ℃, 平均停留时间 3 h, 矿粉粒度 $0.125 \times 10^3 \text{ nm}$, 液固比 2.5 ~ 3 : 1, 硫酸浓度 20% (用量超过理论量的 8%), 浸出液终点硫酸含量应控制在 5 g/L 左右。

3.2 净化

浸取反应中的主要杂质为 Cu^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 , Pb^{2+} , Fe^{2+} 等, 酸浸反应中 Ca^{2+} , Pb^{2+} 分别与 SO_4^{2-} 生成 CaSO_4 , PbSO_4 沉淀, 其中硅酸在一定的温度下可聚合成絮状正硅酸而沉淀, 这些沉淀可与不溶性残渣一同滤去。

硫酸铜滤液中的铁主要以 Fe^{2+} 离子存在, 通常采用水解法, 使铁形成氢氧化物沉淀除去^[5], 但从表 3 可以看出, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp} = 8 \times 10^{-16}$, 要使溶液中 Fe^{2+} 沉淀完全, 必须将溶液的 pH 值调至 9.5 以上, 然而溶液的 pH 值接近 5 时, Cu^{2+} 就开始沉淀, 因此, 不能用中和和水解法直接除去 Fe^{2+} 。为此, 可在 CuSO_4 滤液中加入 KMnO_4 , 先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 再用石灰石粉调节铜浸出液的 pH 值为 3.8, 使 90% 的 Fe^{3+} 水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 过滤后得到红棕色 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀物, 经加热煅烧, 即得 Fe_2O_3 铁红颜料。

3.3 氧化焙烧

在第一次结晶后的硫酸铜母液中, 加入除锈、除油后的铁屑, 控制温度 40 ℃ 进行置换反应。由置换工序得到的海绵铜用稀酸洗去吸附的铁后, 将金属铜转至焙烧炉, 在催化剂的作用下, 经高温焙烧将铜转化为氧化铜^[6], 实验结果列于表 4。

表 3 浸出液中金属离子浓度与沉淀 pH 值关系

Table 3 Relation between pH of precipitation and concentrations of metals				
项目	离子浓度/ (mol/L)	开始沉淀的 pH 值	沉淀完全的 pH 值	溶度积
Cu ²⁺	0.091	4.6	6.2	1.8×10^{-11}
Fe ²⁺	0.023	7.0	9.1	8.0×10^{-16}
Fe ³⁺	0.025	1.8	3.9	4.0×10^{-38}
Al ³⁺	0.0116	3.5	5.1	1.3×10^{-33}

表 4 焙烧正交试验结果

Table 4 Orthogonal experimental result of calcination				
序号	时间/h	温度/℃	风量/(L/min)	转化率/%
1	2	540	0.3	87.5
2	2	580	0.4	92
3	2	620	0.5	94
4	4	540	0.5	96
5	4	580	0.4	98.5
6	4	620	0.3	98
7	6	540	0.3	97.3
8	6	580	0.5	98.6
9	6	620	0.4	98.6

由表 4 可知,为使铜的转化率大于 96%,可控制焙烧时间 4 h 左右,风量不低于 0.4 L/min,焙烧温度 580 ℃.

3.4 产品质量(以主含量计)

按本工艺最佳条件生产的产品,经严格测定,其质量达到国家标准,各项指标见表 5.

表 5 产品主含量(质量分数)
Table 5 Content of product %

项目	GB 437-80 一级品标准	GB 1863-89 一级品标准	本法产品
CuSO ₄ ·5H ₂ O	≥96.0	-	97.51
Fe ₂ O ₃	-	≥98.0	98.03

4 结果与讨论

(1) 利用本工艺联产硫酸铜和氧化铁,可使

氧化矿铜的提取率达 92% 以上,铁的回收率也在 90% 以上.试生产的结果表明,该工艺在工业生产中是可行的,它不需要二氧化硫回收装置,且用一种基本原料,一套设备,可联产出两种产品,因此,具有设备简单,操作方便,投资小,效益高的优点,一个年产 500 吨的生产厂,一年内可收回全部投资,很适合小型企业生产.

(2) 湿法酸解氧化铜矿与用废铜和铜精矿生产硫酸铜相比,前者生产工艺简单,原材料便宜,成本低,生产 1 吨硫酸铜,需耗氧化铜矿(含 Cu 8%) 5 吨,工业硫酸 2.3 吨,综合成本 5700 元,吨利润 960 元,加之副产氧化铁产值,一个年产 500 吨硫酸铜厂,年获利可达 100 多万元,其经济效益相当可观.

(3) 采用这种生产方法,既可为国家节省大量金属铜,又比铜精矿生产硫酸铜有较好的环保优势.整个生产过程中,没有二氧化硫释放,废渣、废水也得以综合回收,基本消除了环境污染,因此,具有很好的环境效益和社会效益.

参考文献:

[1] 徐采栋. 锌冶金物理化学[M]. 上海:上海科技出版社,1979.

[2] 马坝冶炼厂. 硫化铜矿湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.

[3] 刘纯鹏. 铜的湿法冶金物理化学[M]. 北京:中国科技出版社,1991.

[4] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1981.

[5] 张从良,李澎涛,张子宇. 碳氨双循环法自白云石制备轻质氧化镁[J]. 郑州工业大学学报,1997,18(4): 40-46.

[6] 李稳宏. 以铜泥为原料生产硫酸铜最佳工艺条件的确定[J]. 无机盐工业,1989(6): 38-40.

Production of Copper Sulfate and Ferric Oxide from Copper Oxide Ore

PENG Guo - sheng

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract :The new production process of copper sulfate and ferric oxide by decomposition of copper oxide ore with acid is studied. The chemical principle of the wet process is explained and the optimum condition is given. The economic benefit of this technique is also analyzed.

Key words :wet process ;copper oxide ore ;copper sulfate ;ferric oxide