

利用低品位铜矿生产氧化铜和高纯三氧化二铁

石荣铭

(西南工学院材料科学与工程系, 四川 绵阳 621002)

摘要:研究了低品位铜矿生产氧化铜及铜盐并利用其副产物 FeSO_4 经除杂纯化后与辅助材料焙烧生产高纯氧化铁红的工艺路线, 讨论了矿石的粒度、酸度、除杂、提纯、焙烧温度对产品质量的影响, 优化出最佳工艺条件。

关键词:孔雀石; 氧化铜; 硫酸亚铁; 高纯氧化铁

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2001)02-0007-04

随着工农业对铜及铜盐需求的增长, 低品位铜矿生产铜盐的技术越来越受到关注和重视。酸浸直接法、酸浸转化法、酸浸—萃取法等, 虽然技术上可行, 但存在需复杂的除杂工艺或流程复杂, 不便大规模生产; 或成本太高等不足。笔者利用川北孔雀石铜矿在常温下酸浸, 以废铁屑置换浸出液中的铜, 免除了净化铜液时对 Al 、 Mg 、 Ca 复杂的除杂工艺,

回收的副产物 FeSO_4 在提纯后与辅助材料氧化煅烧, 得到生产软磁材料的高纯原材料 Fe_2O_3 , 充分利用了资源又避免了大量的废水处理, 既节约了能源, 又降低了成本, 有较高的经济效益。

1 实验部分

本实验采用川北铜矿, 经化学成份分析

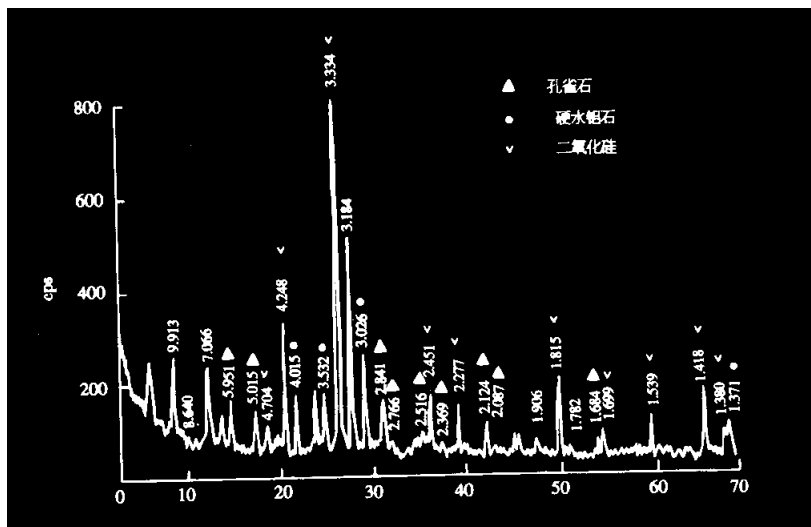


图1 矿石的X衍射图

收稿日期: 2000-04-12, 2000-06-23 改回

作者简介: 石荣铭 (1956—), 男, 西南工学院工程师, 已发表论文 10 余篇

(表1)和X衍射图谱分析(图1),将图中射线衍射数据与《矿物X射线粉晶鉴定手册》有关孔雀石数据核对后,确定为孔雀石铜矿。

表 1 矿石的化学成份/%

Cu	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	烧失量
6.28	8.49	61.89	5.42	3.53	1.60	11.07

1.1 反应原理及工艺流程(见图2)

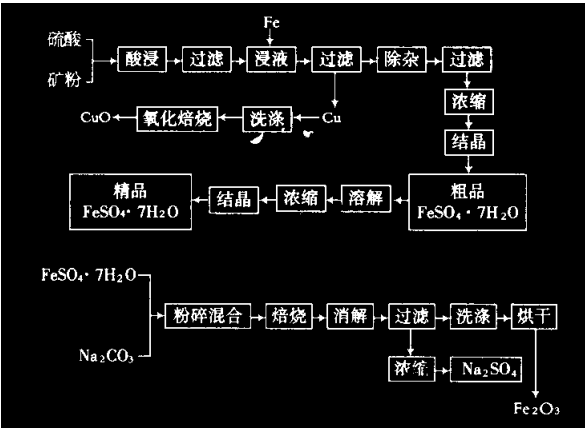
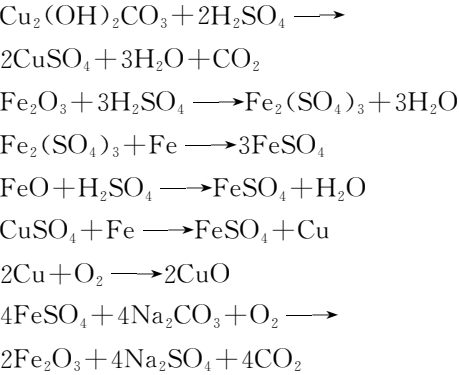


图 2 工艺流程

1.2 试验条件

1.2.1 酸浸

把铜矿粉碎至 60~80 目的粉体,按固液比 1:4 将矿粉加入到所需水中搅拌均匀,在搅拌状态下缓慢地加入浓度为 95% 的硫酸至总液相的酸度为 5% 止,当反应体系中的 CO₂ 气体释放完后再搅拌反应 1h,过滤洗涤弃渣,滤液中加入矿粉反应 2h 过滤洗涤弃渣,在滤液中再加入矿粉,当浸出液反应至 pH=1.5~2 时,Cu 的浓度达到 50g/L 左

右。随着 Cu 的浸出,矿石中其他金属化合物也一样进入溶液,形成了有效元素 Cu²⁺,兼 Fe²⁺,Al³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ 等共存的硫酸盐混合液,混合离子浓度见表 2。

表 2 混合离子浓度

离 子	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
浓度/g·L ⁻¹	48.32	20.45	8.16	7.86	5.43

1.2.2 置换铜

从氧化还原电极电位 E⁰Cu²⁺/Cu = +0.337 > E⁰Fe²⁺/Fe = -0.44 的比较,选取价廉易取的废铁屑作为还原剂,将混合液中的 Cu 置换出来(Cu²⁺ + Fe = Fe²⁺ + Cu),从而达到不除杂而先分离出铜,使铜的回收率达到 97%,对置换出来的铜粉经过滤后先用磁铁吸出未溶解完全的微量铁屑,再用 2mol/L 的 H₂SO₄ 煮沸 10min 以除尽泡花铜中包裹的铁渣,过滤洗涤直至除尽 SO₄²⁻,经烘干后在 500℃ 左右通空气加热,使铜氧化成 CuO,经分析 CuO 的纯度可达 99.6%,产品回收率达 98% 以上,若制铜盐可在适当的条件分别加 H₂SO₄、HNO₃、HCl 可制得 CuSO₄、Cu(NO₃)₂、CuCl₂。

1.2.3 除杂

置换铜的浸出液中还存在着大量的 Al³⁺,Ca²⁺,Mg²⁺,根据金属离子氢氧化物沉淀条件的 pH 值(如表 3),选用价廉的石灰石(CaCO₃)中和浸出液使 pH=4.0 左右,沉淀出 Al(OH)₃ 后溶液中仍有少量 Ca²⁺、Mg²⁺ 未除尽,此时采用了可溶性草酸盐作沉淀剂使 Ca²⁺、Mg²⁺ 转化为难溶性盐而沉淀除去,达到 FeSO₄ 溶液净化的目的。净化液用 H₂SO₄ 调至 pH=0.5 左右时经浓缩、冷却使 FeSO₄·7H₂O 结晶,再将粗品 FeSO₄ 洗涤电干后溶于温度为 65℃ 左右、含 0.1mol/LH₂SO₄ 的溶液中,保温过滤除杂,清液经浓缩结晶得到纯度较高的 FeSO₄·7H₂O(见表 4)。

1.2.4 焙烧

表 3 氢氧化物沉淀的 pH 值

氢氧化物	pH 值		
	开始沉淀		沉淀完全
	离子初始浓度 1mol/L	离子初始浓度 0.01mol/L	
Al(OH) ₃	3.3	4.0	5.2
Fe(OH) ₂	6.5	7.5	9.7
Mg(OH) ₂	9.4	10.4	12.4

表 4 FeSO₄·7H₂O 质量分析

成分	FeSO ₄ ·7H ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cu
含量/%	99.86	0.05	0.04	0.04	0.01

将 FeSO₄·7H₂O 与 Na₂CO₃ 按一定的比例混和磨细,在高温炉中通入空气焙烧,冷却后在固液比 1:3 时浸取,滤饼用水洗涤 4 次,再用纯水洗涤 2 次,烘干得到高纯的 Fe₂O₃。产品质量见表 5,滤液经浓缩结晶得到 Na₂SO₄ 产品。

表 5 高纯 Fe₂O₃ 产品质量分析

成分	Fe ₂ O ₃	Ca	Mg	Cu	Al	SiO ₂	SO ₄ ²⁻
含量/%	99.85	0.015	0.015	0.01	0.01	0.009	0.05

2 结果与讨论

2.1 酸浸时间

酸浸时间对铜的浸出率影响较大,从图 3 可知,酸浸时间增加浸出率随之增大,但酸浸反应进行到 120min 后浸出率不再随着时间的增加而增大,酸浸时间最佳为 120min。

2.2 粒径

粒径大小对浸出率有较大的影响,粒径太小过滤困难,粒径太粗,反应时间长,浸出率低,通过不同的粒径实验,以 60—80 目为佳(见图 4)。

2.3 固液比

本工艺中,反应体系的固液比是较重要的工艺参数,对铜的浸出率影响较大,固液比太小,反应物料粘度大,不利于酸浸反应进行,固液比太大耗酸量大,而浸出液中 Cu²⁺ 浓度较小,经试验,固液比以 1:4 为佳。

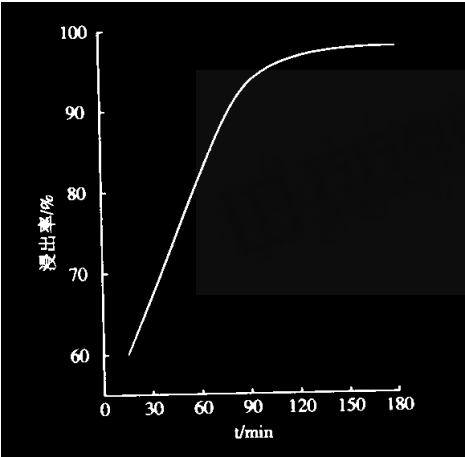


图 3 酸浸时间与铜浸出率的关系

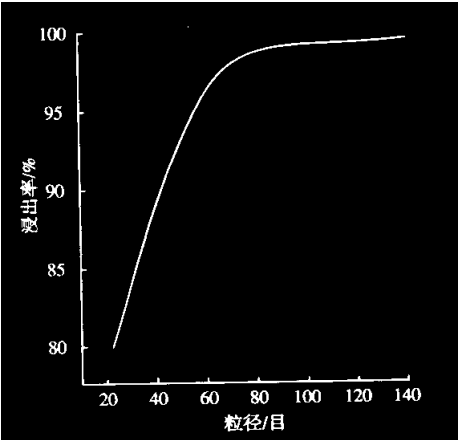


图 4 粒度与浸出率的关系

2.4 置换 Cu 的温度和酸度的关系

在铜盐混和液中沉析 Cu 时,当溶液温度 < 50℃ 时置换较慢,而置换出来的 Cu 以很小的致密铜粒形成一层铜膜吸附包裹在铁屑上,阻止了 Fe 与 Cu²⁺ 的置换反应,通过不同温度实验,确定在加入铁屑前,应把溶液升温至 85~95℃,置换出的 Cu 马上沉于底部使 Fe 不断地溶解给出电子,还原出的 Cu 就不会吸附在铁屑上。酸度大,耗铁多,溶液中的 Cu²⁺ 沉淀不完全,酸度小,沉析慢,清洗困难,浸出液酸度宜控制在 2.5g/L 左右(见表 6)。

2.5 焙烧温度及不同 Na₂CO₃ 配比对 Fe₂O₃

表 6 置换 Cu 的温度与酸度的关系

项 目	铜液酸度 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$			
	0.5	1.5	2.5	3.5
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	85~95	85~95	85~95	85~95
溶液 $\text{Cu}^{2+}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	48.32	48.32	48.32	48.32
溶液体积/mL	500	500	500	500
耗用铁屑/g	23.14	24.32	26.23	31.46
沉析出 Cu/g	22.51	23.06	23.77	23.39
产 率/%	93.15	95.46	98.39	96.82

产率的影响

按 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 摩尔比 1 : 1 的条件下,在 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 不同的温度下进行氧化焙烧,经多次实验找出了最佳焙烧温度为 650°C 。因为温度低于 650°C 时 FeSO_4 氧化不完全;温度过高 Na_2CO_3 会分解,且能耗大,并产生 SO_2 气体,污染环境,产率也较低。在最佳焙烧温度条件下,不同 Na_2CO_3 配比对 Fe_2O_3 产率的影响见表 7。

从表 7 可以看出, Na_2CO_3 过少或过多都会导致 Fe_2O_3 产率降低,故最佳配比(重量比) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{CO}_3$ 为 2.5 : 1。

3 结 论

以低品位孔雀石铜矿为原料生产氧化

The Production of Copper Oxide and High Purity Ferric Oxide from Low-grade Copper Ores

SHI Rong-ming

(Southwest Institute of Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: The technological process of producing copper oxide and copper salts from low-grade copper ores was described in this paper. By-product, ferrous sulfate, produced in the process can be used for production of high purity iron oxide red through removing impurities and roasting ferrous sulfate under condition of adding auxiliary material. The effect of ore size, acidity, removal of impurity, roasting temperature etc, on product quality was also discussed. The optimal condition for the process was proposed.

Key words: Malachite; Copper Oxide; Ferrous sulfate; High purity ferric oxide

表 7 不同 Na_2CO_3 对比对 Fe_2O_3 产率的影响

配 比		温度 C	Fe_2O_3			
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /g	Na_2CO_3 /g		理论产 量/g	实际产 量/g	产率 /%	纯度 /%
50.0	0.0	650	14.39	9.50	66.00	99.34
50.0	10.0	650	14.39	12.60	87.63	99.81
50.0	15.0	650	14.39	13.32	92.56	99.84
50.0	20.0	650	14.39	13.86	96.32	99.93
50.0	25.0	650	14.39	12.18	84.64	99.86

铜,在浸矿时可不需加温,而且能够重复 2—3 次利用浸出液,使铜得到富集,节约了大量能耗。还可利用原矿中的铁元素生产副产物 FeSO_4 ,提高了原矿石的利用率,降低了成本。在此工艺中回收高价值的铜,再除杂可减少铜的损失。而对于副产物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,现市场价为 400 元/t 左右,高纯 Fe_2O_3 市场价是 6000 元/t,两者相比,用副产物 FeSO_4 生产高纯 Fe_2O_3 可进一步提高经济价值。

在焙烧 FeSO_4 时加入 Na_2CO_3 ,防止了大量的 SO_2 气体产生,减少了对环境的污染,降低了焙烧温度,节约了能源,且工艺合理。

参考文献(略)