

文章编号:1005-7854(2012)04-0082-03

# 硫酸铜的生产工艺现状与发展前景

朱玉平 张旭 王一非 吕忠华

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院,昆明 650093)

**摘要:**概述了现今国内外生产硫酸铜的工艺现状,简述了利用各种原料生产硫酸铜的基本原理、工艺优缺点、应用前景等,可为新建硫酸铜厂的生产工艺选择提供参考。

**关键词:**硫酸铜;工艺现状;发展前景

**中图分类号:**TF811 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1005-7854.2012.04.021

## CURRENT SITUATION AND DEVELOPING PROSPECTS OF COPPER SULFATE PRODUCTION

ZHU Yu-ping ZHANG Xu WANG Yi-fei LV Zhong-hua

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**ABSTRACT:** This paper summarizes the current processing situation of producing copper sulfate in China and abroad, briefly introduces the basic principle, advantages and disadvantages of different process, and the application prospects of copper sulfate as well, which can provide reference to the newly built plants of copper sulfate for producing process selection.

**KEY WORDS:** copper sulfate; current situation; developing prospects

硫酸铜是重要的无机原料,广泛地应用于农业、饲料、水处理、电镀、催化剂、油漆、选矿等行业<sup>[1-5]</sup>。目前生产硫酸铜的原料主要有金属铜、铜精矿、氧化矿以及铜镍废渣等,生产工艺主要是原料预处理、浸出、蒸发浓缩结晶、离心甩干等几个工序,因此合理利用各种原料,达到经济、方便、有效的生产硫酸铜,选择合适的生产工艺条件非常重要。

## 1 硫酸铜的生产工艺

### 1.1 以金属铜为原料生产硫酸铜

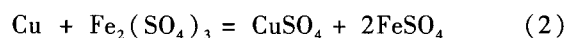
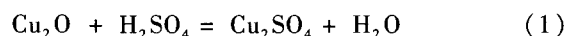
以金属铜为原料生产硫酸铜是目前硫酸铜的主要生产方法,其主要包括以铜粉、海绵铜以及废杂铜等为原料生产硫酸铜,下面着重介绍以海绵铜及废杂铜为原料生产硫酸铜的生产工艺。

#### 1.1.1 以海绵铜为原料生产硫酸铜

海绵铜是由含铜废水加入刨花铁和稀硫酸还原而制得的,含铜量一般在20%~50%,含铁一般在10%~30%,其余部分为泥沙<sup>[6]</sup>。

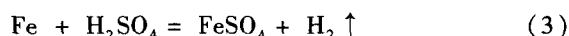
以海绵铜为原料生产硫酸铜的生产工艺是在常温条件下,海绵铜经过稀硫酸浸出后过滤,滤液溶质的主要成分是硫酸铜和硫酸亚铁,其中还含有少量的硫酸和硫酸铁,在浸出液中投入经过预先处理的铁屑,进行铁置换过程,经过此过程后再进行铜粉洗涤,铜粉氧化及硫酸铜的合成和水解除铁后过滤,得到的滤渣中还有少量铜的存在,可将其返回当原料再次使用。用少量硫酸酸化后的滤液,再经过蒸发浓缩、结晶等过程后便可得到硫酸铜成品。其中主要反应如下:

1) 海绵铜的硫酸溶解:

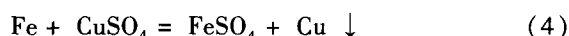


收稿日期:2011-02-01

作者简介:朱玉平,硕士研究生,研究方向为湿法冶金。



2) 铁置换:



此生产方法经济效益可观,并且对环境友好,所产出的硫酸铜产品可以达到分析纯标准,但是流程较长,对原料以及所用试剂的要求高。

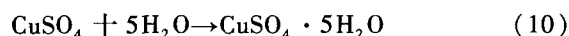
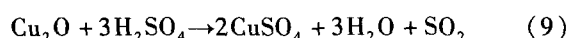
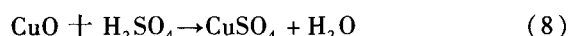
### 1.1.2 用废杂铜为原料生产硫酸铜

废杂铜主要来源于铜材加工产生的铜屑、废弃的铜电线、漆包线等含铜材料。废杂铜实际上是紫铜、黄铜、青铜三种物料的混合物。其组成含量随这三种物料的组成比例而发生变化,通常含铜 57% ~ 100%, 含杂质锌 0% ~ 43%, 铝 0% ~ 11.5%, 锡 0% ~ 8%, 铁 0% ~ 6.5%, 镍 0% ~ 6.5%, 铅 0% ~ 4.5% 等,有的铜材还含有油污。因此,利用废杂铜生产硫酸铜时要求生产工艺对物料具有较强的适应性<sup>[7]</sup>。

以废杂铜为原料生产硫酸铜的关键在于原料的预处理和有价成分的综合处理,其一般的工艺流程是:首先经过预处理,经过预处理后的废铜料在 600 ~ 700 °C 进行氧化煅烧,铜变成氧化铜或氧化亚铜:



在加热条件下氧化铜和氧化亚铜溶于硫酸中:



废杂铜经预处理、氧化焙烧以及硫酸浸出后,溶液再进行净化、过滤,得到的滤液进行中和处理、结晶,最后过滤得到的湿硫酸铜风干后即可得到五水硫酸铜<sup>[8]</sup>。

杂铜为原料生产硫酸铜的传统工艺仅适应于紫杂铜或高品位的杂铜,而纯紫杂铜的价格要比所生产的硫酸铜的价格高,因此,杂铜为原料生产硫酸铜传统工艺的经济效益不高。

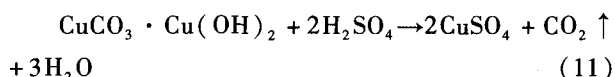
## 1.2 以铜矿石为原料生产硫酸铜

### 1.2.1 以氧化铜矿为原料生产硫酸铜

氧化铜矿为游离和结合氧化铜矿的总称,游离氧化铜矿易于浸出,而结合氧化铜矿不易浸出。因此,以氧化铜矿为原料生产硫酸铜时,铜存在状态以及伴生脉石矿物对其制备方法的影响是很大的。根据氧化铜矿的物相类别的不同,其生产硫酸铜的主要方法主要为氨浸法和酸法浸出两大类<sup>[9-10]</sup>。

#### 1) 酸浸法

以最常见的孔雀石为例其反应式为:

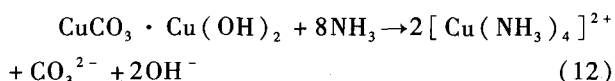


浸出液过滤除去未反应物,根据杂质情况以不同方法除杂后,浓缩、结晶得到硫酸铜。

硫酸浸出时,矿石中所含有的铜、铁、钙、镁、铝等会同时进入浸取液,在溶液中引入了很多杂质。

#### 2) 氨浸法

氨浸法是将氧化铜矿中铜与氨可形成稳定的络离子溶解,从而与铁及其它金属氧化物或碱土金属碳酸盐等杂质分离,其选择性较好。其反应式为:



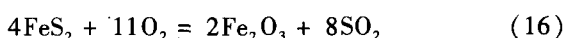
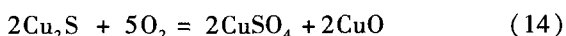
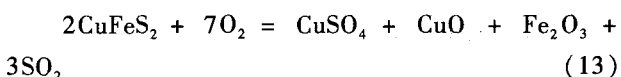
将所得的浸出液蒸氨、焙烧、酸溶,即可生产硫酸铜<sup>[5]</sup>。

该工艺中,碳化氨水的用量大,碳化氨水价格便宜并且对铜有很好的选择性,铁、铝、钙、硅等杂质都可以除去且可循环使用。但是,由于氨水气味较大,所以此系统必须在封闭环境下循环,对设备要求高、投资大等,不适合大规模生产。

### 1.2.2 以硫化铜矿为原料生产硫酸铜

硫化铜矿直接生产铜盐大致可分为预焙烧浸出法和直接浸出法两种。直接浸出法中存在着工业化不成熟以及浸出率低等缺点,而只有预焙烧法在工业上能被广泛认同并已有所应用。

预焙烧浸出的原理是先焙烧铜矿,使铜的硫化物转化为易被水或酸浸取的氧化物或盐类,再进行浸出。硫化铜矿的硫酸化焙烧主要反应方程式为:



焙烧产物中的  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuO}$  用稀硫酸浸出,经过除杂后进行浓缩结晶后,再经甩干、水洗得到成品。

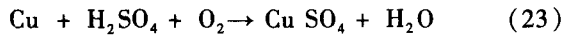
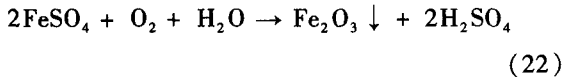
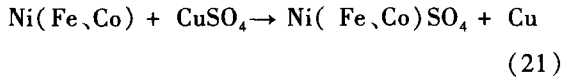
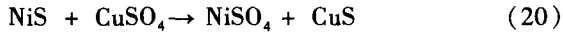
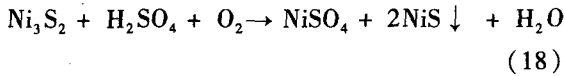
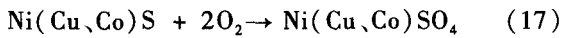
采用硫酸盐化预焙烧法处理含硫量较高的硫化铜矿,可使得其工艺方便简捷、酸耗低、铜损失少。工业上选用沸腾炉焙烧,可提高劳动效率,降低生产成本<sup>[11]</sup>。

## 1.3 硫酸铜生产的新工艺

### 1.3.1 以铜镍废渣为原料生产硫酸铜

有研究介绍了一种以铜镍废渣为原料生产硫酸铜的新工艺<sup>[12-13]</sup>,研究表明废渣中铜、镍以单质和硫化物的形式混合存在。在一定条件和压力下,铜

镍废渣在酸性溶液中发生如下系列反应：



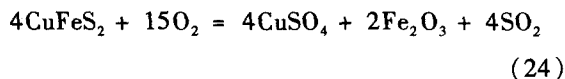
根据以上反应式可知,在铜、镍充分反应条件下,可得到较高的回收率,而浸出后液为硫酸铜、硫酸镍的混合液,此混合液可采取分步结晶的方法加以分离,滤渣的主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,可以作为颜料出售。

此工艺使得铜镍分离较为完全,对环境友好,并且生产过程中无废液、废渣、废气的排放,具有较好的经济社会效益,但是需要两段高压浸出,对设备要求高,投入大,不易推广。

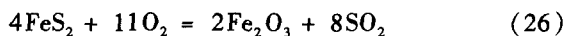
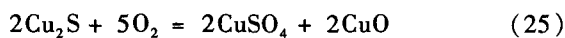
### 1.3.2 以铜精矿为原料生产硫酸铜

杨久义<sup>[14]</sup>等人介绍了一种用铜精矿粉制备硫酸铜的新方法,该方法在铜精矿中使用了一种廉价的复配添加剂,使铜精矿中的铁在焙烧过程中形成难溶于稀硫酸的碱式硫酸铁复盐,开发出一段焙烧,一段酸浸,浸液不需除铁、直接降温结晶、母液全部循环制备硫酸铜的新工艺。其反应原理为:

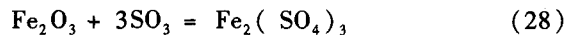
黄铜精矿:



辉铜精矿:



焙烧出的  $\text{SO}_2$  发生如下反应:



所生成的硫酸铁在焙烧温度下和添加剂发生反

应,生成难溶于稀硫酸溶液的高价铁复合盐。

采用此工艺,硫酸铜收率可达 95% 以上。具有流程短、投资少、操作简单、铜利用率高、易工业化实施等特点。

## 2 结语

综上所述,目前生产硫酸铜的各种方法,都各有利弊,因此,在延续传统方法的同时,新工艺的研究也不会停滞不前,新工艺的发展前景很乐观。

### 参考文献:

- [1] 王高尚. 未来 20 年世界铜铝需求趋势预测[J]. 世界有色金属,2003(7):6-9.
- [2] 蒋述兴. 我国铜资源的形势分析与对策[J]. 中国地质经济,1990(8):21-25.
- [3] 徐莲芳. 我国铜矿资源及开发利用[J]. 世界有色金属,2000(3):17-19.
- [4] 张玲玲. 硫酸铜生产工艺分析[J]. 化工时刊,1998,12(5):34-36.
- [5] 车国生. 硫酸铜的生产[J]. 矿产保护与利用,1998(2):37-39.
- [6] 韦公远. 用铜矿石生产海绵铜的方法[J]. 企业技术开发,2000(8):24-25.
- [7] 吴晓峰. 利用废杂铜生成硫酸铜的试验研究[J]. 湿法冶金,1998(6):50-52.
- [8] 刘敬新,沈若萍. 用废杂铜生产硫酸铜的工艺介绍[J]. 金属再生,1991(3):20-21.
- [9] 夏泽吉,梁保安. 黄铜矿生产硫酸铜的工艺研究[J]. 化学研究与应用,1997,9(2):207-210.
- [10] 许莹. 由孔雀石生产硫酸铜的新工艺[J]. 河北理工学院学报,2001,23(3):35-37.
- [11] 刘汉锋,王辉,马奉奇,等. 以硫化铜矿直接生产硫酸铜的工艺研究[J]. 河北化工,1998(4):6-7.
- [12] 张宗涛,陈建华. 铜镍废渣生产工业硫酸铜工艺研究[J]. 无机盐工业,2002,34(3):34-35.
- [13] 何耀. 利用废铜渣生产硫酸铜及回收有价金属的研究[J]. 有色冶炼,1999,28(4):38-39.
- [14] 杨久义,张士莹,周广芬. 用铜精矿生产硫酸铜的新工艺[J]. 无机盐工业,2005,37(8):31-33.