

文章编号:1004-9533(2005)02-0096-04

# 生物浸铜反萃液生产硫酸铜除铁工艺

林建军,何宁,李清彪,邓旭,卢英华,洪金庆,尹涛烽

(厦门大学化学工程与生物工程系,福建 厦门 361005)

**摘要:**利用三种方法分别对某铜矿山生物浸铜反萃液生产饲料级五水硫酸铜的重要步骤——除铁工艺进行了深入研究,结果表明:采用黄铵铁矾法除铁,控制温度在 95 °C, pH = 1.6,除铁率可以达到 91.2%;采用氢氧化铁沉淀法,于 70 °C, pH = 3.8 的条件下,除铁率可达 98.1%。但上述方法除铁过程会将  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等杂质带入硫酸铜溶液;采用一步结晶法,控制结晶温度在 60 °C, 结晶时间为 6 h,除铁率可以达 98.5%。该工艺操作简单,产品符合饲料级硫酸铜的国家标准。

**关键词:**硫酸铜;除铁;黄铵铁矾;氢氧化铁;结晶

**中图分类号:**TF811 **文献标识码:**A

## Removal of Iron During Copper Sulfate Production from Bioleaching Reextraction Solution

LIN Jian-jun, HE Ning, LI Qing-biao, DENG Xu, LU Ying-hua, HONG Jin-qing, YIN Tao-feng

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Iron removal is crucial to the process of feed-additive copper sulfate pentahydrate production from bioleaching reextraction solution. In this paper, three iron removal methods were examined. A series of experiments were conducted in different conditions and the results indicated that when iron was removed by precipitating in the form of ammonium jarosite (95 °C, pH = 1.6), the iron removal efficiency was 91.2%, while by precipitating in the form of ferric hydroxide (70 °C, pH = 3.8), the iron removal efficiency was 98.1%. However, by these two methods, the use of oxidant and neutralization reagents introduced unwanted  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  into copper sulfate solution. Crystallizing copper sulfate from reextraction solution, a simple process, could remove iron effectively without adding any additives and the iron removal efficiency could reach 98.5% under the condition of 60 °C and 6 h, and the quality of copper sulfate met national standards of feed additive.

**Key words:** copper sulfate; iron removal; ammonium jarosite; ferric hydroxide; crystallization

硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )是重要的化工原料,广泛应用于农药、饲料添加剂、纺织、电镀、选矿、涂料和木材防腐剂等方面。近年来随着饲料工业的发展,饲料级硫酸铜的需求量越来越大,对其杂质种类和含量的要求十分严格。

本文中制备饲料级硫酸铜采用的原料溶液是某铜矿山经过“细菌浸出-萃取-反萃”生物浸铜工艺得到的硫酸铜反萃液,该反萃液中主要的杂质是铁,有效除铁是利用该原料生产饲料级硫酸铜过程中的重要步骤。

收稿日期:2004-04-02

项目基金:福建紫金矿业股份有限公司资助项目

作者简介:林建军(1976-),男,福建省南平市人,硕士研究生,主要从事分离工程的研究。

联系人:李清彪,电话:(0592)2183088, E-mail:kelqb@jingxian.xmu.edu.cn。

目前湿法冶金工业中常用的除铁法有黄铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法、氢氧化铁沉淀法和磷酸盐沉淀法<sup>[1]</sup>。本文根据相关文献与探索试验的数据,并结合硫酸铜反萃液的特性,选择了以下三种除铁法:黄铁矾法、氢氧化铁沉淀法和一步结晶除铁法,分别进行工艺条件试验,以期从中确定一种最佳的除铁工艺方案。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器设备和试剂

HP4500-300 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)、TAS-986 原子吸收分光光度计(AAS)、pH/ISE 测试仪-868 型、AF708P 程序型智能调节器和 SK-1 系列固态继电器控制箱。

氨水(AR)、双氧水(AR)、氢氧化钠(AR)、氢氧化钙(AR)和邻菲罗啉溶液(AR)。

### 1.2 试验方法

1) 黄铵铁矾法<sup>[2]</sup>:加入质量浓度 50 g/L 的石灰乳作为中和剂,调节生物浸铜得到的硫酸铜反萃液的 pH 在 1.4~1.8 的范围内,再加入稍过量的氨水,在 60~100 的范围内反应,约 3 h,不断搅拌,转速为 150 r/min。将沉淀离心分离,对滤液进行分析。

2) 氢氧化铁沉淀法:分别采用 1 mol/L 的 NaOH<sup>[3]</sup>溶液与质量浓度 50 g/L 的石灰乳<sup>[4]</sup>两种常用中和剂调节硫酸铜反萃液的 pH 值,进行两组中和除铁的对照试验。反应温度在 30~80 之间,pH 控制在 3.5~4.0,搅拌转速为 150 r/min,反应时间约为 3 h。将沉淀离心分离,对滤液进行分析。

3) 一步结晶除铁法<sup>[5]</sup>:取 1 L 硫酸铜反萃液加热蒸发到过饱和状态,降温冷却结晶。控制结晶温度范围在 50~70 之间,结晶的时间控制在 3 h~8 h,搅拌转速为 150 r/min。

### 1.3 分析方法

采用电感耦合等离子质谱仪分析生物浸铜反萃溶液元素组成;TAS-986 原子吸收分光光度计测定滤液及结晶产物中的铁元素、铜元素含量<sup>[6,7]</sup>;利用邻菲罗啉溶液检验溶液中是否存在 Fe<sup>2+</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物浸铜反萃液元素分析

利用电感耦合等离子质谱仪对生物浸铜工艺得

到的硫酸铜反萃液的金属元素组成进行扫描分析,最终得到该反萃液主要金属元素含量的分析结果见表 1。

表 1 反萃液中铜及其它主要金属含量的分析结果

金属	质量浓度/(g L <sup>-1</sup> )
Cu	38.52
Fe	6.82
K	0.40
Ca	0.43
Pb	0.01

由表 1 可以看出,反萃液中主要金属元素为 5 种,其余金属元素含量极少,其中铁元素为主要杂质。因此有效除铁是利用该原料液生产饲料级硫酸铜过程中的重要步骤。

### 2.2 黄铵铁矾法除铁

黄铵铁矾法是碱式盐沉淀除铁法的典型例子,在实际沉淀过程中,可能产生氢氧化物沉淀,也可能产生碱式盐沉淀,具体决定于溶液 pH 值的相对大小;而温度高低对沉淀速率的快慢起着重要的作用。

1) 反应温度对除铁率的影响:加入中和剂石灰乳,当 pH 为 1.6 时,加入体积分数 25% 的氨水 20 mL,反应时间 3 h,试验在不同温度下的除铁效果,结果如图 1 所示。

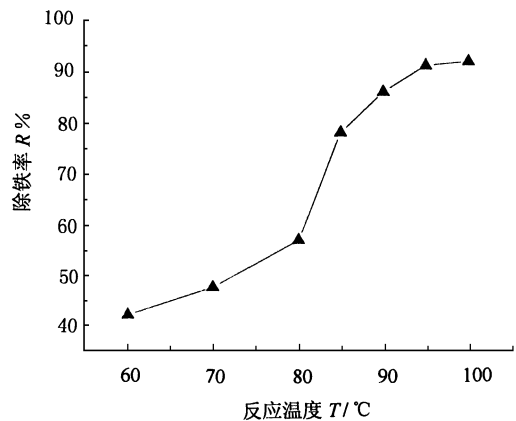


图 1 不同反应温度下黄铵铁矾法的除铁率

由图 1 可见,随着温度升高,除铁率在逐渐增加,当温度大于 80 后,除铁率增加明显,温度达到 95 时,除铁率可以达到 91.2%;当温度超过 95,除铁率总体呈增加趋势,但增加缓慢。由此看出,黄铵铁矾的生成与温度的高低有直接联系,温度越高,除铁效果越好。综合考虑能耗,得出 95

是黄铵铁矾法除铁的最佳温度。

2) 溶液 pH 值对除铁率的影响: 溶液 pH 值是生成黄铵铁矾沉淀的一个重要因素, 控制反应温度为 95, 反应时间 3 h, 加入氨水产生黄铵铁矾沉淀, 溶液的 pH 值对除铁率的影响结果如图 2 所示。

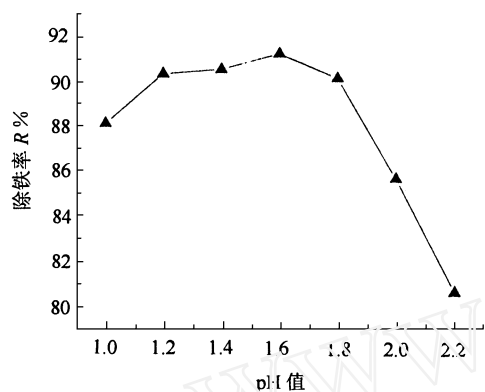


图 2 溶液 pH 值对黄铵铁矾法除铁率的影响

由图 2 可以看出, 溶液的 pH 值对除铁率影响很大, pH 值在 1.2 ~ 1.8 范围内, 除铁效果较好; 当 pH 值为 1.6 时, 除铁率最高, 可以达到 91.2%; 当 pH < 1.6 时, 除铁率逐步有所降低, 这是由于过量的酸消耗了部分反应物氨水的结果; 当 pH > 1.8 时, 除铁率则显著下降。

由以上试验可以得出, 黄铵铁矾法除铁率与溶液的酸度和温度有关, pH 值控制在 1.2 ~ 1.8 范围内, 除铁效果显著, 而温度越高除铁效果越好。因此综合能耗等因素的考虑, 确定黄铵铁矾法除铁工艺的最佳条件是 pH 为 1.6、反应温度 95, 除铁率可以达到 91.2%。这与相关文献 [8] 中采用黄铵铁矾法除铁得到的最佳温度 95、pH 1.8 ~ 2.0、除铁率 90% 的结果相近。黄铵铁矾法除铁法在有效除铁的同时, 将  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等杂质带入硫酸铜溶液, 在结晶过程中会吸附或夹带在硫酸铜晶体中, 工业中通常分别采用高温蒸氨以及分段结晶方式除去  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{Ca}^{2+}$ 。

### 2.3 氢氧化铁沉淀除铁法

氢氧化铁沉淀除铁法是目前湿法冶金工业中普遍采用的沉淀除铁法之一, 该方法是利用不同金属氢氧化物溶度积的不同, 通过控制 pH 值来控制金属离子沉淀的先后顺序进行除铁<sup>[9]</sup>。

1) 溶液 pH 值对除铁率的影响: 氢氧化铁沉淀法是通过控制溶液 pH 值来控制金属离子沉淀的先后顺序进行除铁, 因此溶液 pH 值对除铁率有直接

影响。采用两种常用中和剂 NaOH 与石灰乳分别来调节溶液最终 pH 值, 温度 70, 溶液 pH 值对除铁率的影响试验结果如图 3 所示。

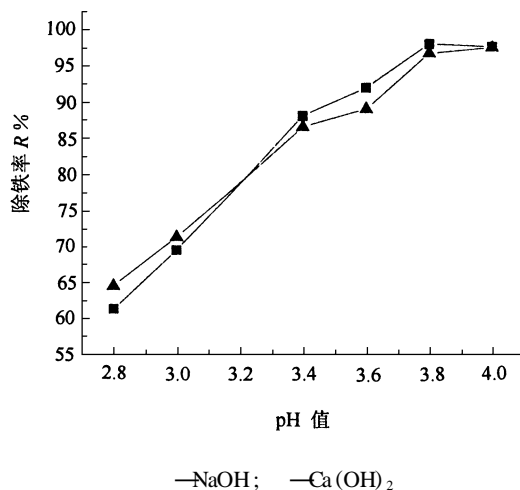


图 3 溶液 pH 值对除铁率的影响

由图 3 可以看出, 除铁率随着 pH 值的升高而显著增加, pH 值在 3.6 ~ 4.0 之间, 除铁率大于 90%, 结晶得到的产品铁含量能达到饲料级硫酸铜的国家标准。采用 NaOH 进行中和除铁, pH 值为 3.8 时, 除铁率最高可以达到 98.1%, 采用石灰乳调节 pH 值为 4.0 时, 除铁率最高为 97.7%。采用 NaOH 与石灰乳调节 pH 值, 在相同 pH 值的条件下, 用 NaOH 中和除铁效果总体上比石灰乳中和除铁效果好。

2) 反应温度对除铁率的影响: 控制溶液反应温度, 分别采用 NaOH 与石灰乳调节溶液 pH 值至 3.8, 反应时间为 3 h, 不同温度下的除铁率结果如图 4 所示。

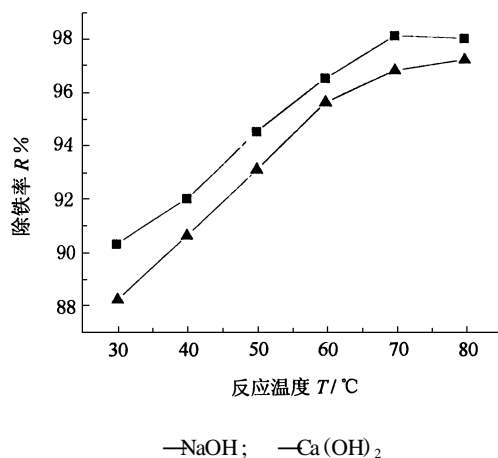


图 4 不同温度下氢氧化铁沉淀法除铁率的变化

从图 4 可以看出, 随着温度的升高, 两种中和剂的除铁率都不断提高, 这是因为无论从反应速率还

是化学平衡的角度,高温都对 Fe<sup>3+</sup> 水解沉淀有利。当反应温度为 70 ℃、pH 3.8 时,采用 NaOH 调节溶液 pH 除铁率最高,可以达到 98.1%。

NaOH 的除铁效果比石灰乳显著,但由于其价格相对较高,常用于试验研究,在工业中普遍采用石灰乳进行中和除铁。有文章报道在 100 ℃、pH 4.1 利用石灰乳进行中和除铁<sup>[10]</sup>,铁的去除率可达 98.05%。由于加入大量中和剂,在除铁的过程中会将 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等离子带入硫酸铜溶液,有文章提出一种不向产品引入杂质又能有效除铁的工艺流程<sup>[11]</sup>,即用 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为中和剂调节硫酸铜溶液 pH 值进行除铁,当溶液 pH 值为 3.5 时,溶液中铁的含量小于 10<sup>-5</sup> mol/L。

### 2.4 一步结晶除铁法

结晶是一个分离或提纯的过程,能从杂质含量相当高的溶液或多组分熔融混合物中,分离出高纯或超纯的晶体,因而考虑利用结晶的方式将硫酸铜反萃液中的硫酸铜结晶分离出来,从而达到除铁的目的。以下分别对结晶的几个重要影响因素进行了试验。

1) 温度对结晶法除铁的影响:将 1 L 硫酸铜反萃液蒸发到过饱和,控制温度,令溶液保持在不同恒定温度下结晶,结晶时间 6 h,试验结果见表 2(硫酸铜反萃液中,铜和铁的含量分别为 38.52 g/L 和 6.82 g/L)。

表 2 温度对一步结晶除铁法除铁结果的影响

结晶温度 /	结晶产物 质量/g	晶体含 铜量/g	晶体含 铁量/g	除铁率 %
40	112.5	25.59	0.592	91.3
50	98.2	21.70	0.205	96.9
60	96.8	21.01	0.104	98.5
70	89.7	18.38	0.191	97.2

由表 2 可以得出溶液在 60 ℃ 时的除铁率最高,可以达到 98.5%,产品的纯度相对较高。随着温度的升高,硫酸铜溶解度的增大,结晶产物的质量减少,除铁率下降。因此,60 ℃ 是最佳的结晶温度。

2) 结晶时间对结晶除铁的影响:将溶液蒸发到过饱和后降温,控制温度使溶液在 60 ℃ 恒定温度下结晶,考察结晶时间对除铁效果的影响,试验结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,结晶时间越长,得到硫酸铜晶体越多,但结晶时间超过 6 h 后,硫酸铜晶体的增加

量逐渐放慢;随着时间增加,结晶产品的铜/铁比值呈上升趋势,当结晶时间为 6 h 时,铜/铁的质量比最大,达到 206;超过 6 h,晶体中的含铁量变化不明显,铜/铁的质量比增加量较小。因此,综合考虑成本等因素,确定 6 h 为最佳结晶时间,结晶产物的含铁的质量分数为 0.106%,符合饲料级硫酸铜的国家标准。

表 3 结晶时间对结晶除铁结果的影响

结晶 时间/h	结晶产物 质量/g	晶体含 铜量/g	晶体含 铁量/g	晶体含铁 质量分数 %	铜/铁的 质量比
3	21.51	4.78	0.047	0.218	101
4	53.50	11.24	0.082	0.153	137
5	79.62	16.91	0.095	0.119	178
6	96.87	21.01	0.104	0.107	202
7	99.52	21.84	0.106	0.106	206
8	101.70	22.35	0.106	0.104	210

由此得出一步结晶法除铁的最佳工艺条件为 60 ℃ 时结晶 6 h,除铁率可以达到 98.5%,相对于黄铵铁矾法与氢氧化铁沉淀法两种除铁法,不仅除铁率高,且无须添加其他化学物质,工艺简单,操作方便,成本低。

## 3 结论

通过以上试验的研究,采用黄铵铁矾法除铁,控制溶液 pH 值为 1.8,反应温度为 95 ℃,反应 3 h,除铁率可以达到 91.2%。氢氧化铁沉淀法除铁,控制溶液 pH 值为 3.8,反应温度 70 ℃,除铁率最高可以达到 98.1%。黄铵铁矾法、氢氧化铁沉淀法都可以有效除铁,但除铁过程中加入的中和剂会将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等杂质带入硫酸铜溶液。

一步结晶除铁法通过控制生物浸铜反萃液结晶的过程,当温度 60 ℃、结晶时间 6 h,除铁率可以达到 98.5%。可见,一步结晶除铁法工艺简单、操作方便,成本低,无须添加其他化学物质,除铁率高,结晶产品达到饲料级硫酸铜的国家标准。

### 参考文献:

[ 1 ] 陈家镛. 湿法冶金中铁的分离与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1991.

[ 2 ] SEFTON. Process for the precipitation of iron as jarosite [P]. US:4 193 970,1980 - 03 - 18. (下转第 125 页)

- [ 3 ] 唐培堃. 精细有机合成化学及工艺学[M]. 天津大学出版社,1993.
- [ 4 ] 越山,博喜. 二芳胺制备方法[P]. JP:6-100 504, 1994-04-12.
- [ 5 ] SATORU F, KUBO S J. Process for producing a diarylamine [P]. US:6 218 576,2001-04-17.
- [ 6 ] DRIVER M S, HARTWIG J F. A second generation catalyst for aryl halide amination: Mixed secondary amines from aryl halides and primary amines catalyzed by (DPPF) PdCl<sub>2</sub> [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(20): 7 217 - 7 218.
- [ 7 ] GUJADHUR R, VENKATARAMAN D, KINTIGH J T. Formation of aryl-nitrogen bonds using a soluble copper(I) catalyst [J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42 (29): 4 791 - 4 793.
- [ 8 ] SZABO P, ISLINGTON, FREEMAN D E, *et al.* Preparation of unsymmetrical diphenylamines [P]. US: 4 485 260, 1984-11-27.
- [ 9 ] MARTIN T I, BURLINGTON, LENNON J M, *et al.* Chemical process [P]. US:4 299 983, 1981-11-10.
- [ 10 ] NUKADA K, IMAI A, RYOSAKU IGARASHI. Electrophotographic photoreceptor using triarylamine compounds [P]. US:5 587 263, 1996-12-24.
- [ 11 ] AKASAKI Y, SATO K, YABUUCHI N. Electrophotographic photoreceptor [P]. US:4 933 245, 1990-06-12.
- [ 12 ] YANAGIHARA N, TAKASHIMA M, SHIMAZAKI M. Recording material [P]. US:5 480 765, 1996-01-02.
- [ 13 ] MIZUTA Y, TANAKA M, MUTO N. Benzidine derivative and electrophotosensitive material using the same [P]. US: 5 550 290, 1996-08-27.
- [ 14 ] TAMURA H, KAMI H, OHTA K. Electrophotographic photoreceptor and process cartridge and image forming apparatus using the photoreceptor [P]. US: 6 326 112, 2001-12-04.
- [ 15 ] SENOO A, HASHIMOTO Y, UENO K, *et al.* Luminescent device with a triarylamine compound [P]. US: 2 003 207 153, 2003-11-16.

### (上接第 99 页)

- [ 3 ] SANTOS S, MACHADO R, JOANA NEIVA M, *et al.* Treatment of acid mining waters [J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 225 - 232.
- [ 4 ] MITCH LOANA, GORDON, PARKINSON. Iron oxyhydroxide crystallization in a hydrometallurgical residue [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 235: 482 - 488.
- [ 5 ] E B 哈姆斯基. 化学工业中的结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [ 6 ] JESUS M, ANZANOU, PAULA GONZALEZ. Determination of iron and copper in peanuts by flame atomic absorption spectrometry using acid digestion [J]. Microchemical Journal, 2000, 64: 141 - 145.
- [ 7 ] 江克铮, 王绪科. 原子吸收法测定硫酸铜 [J]. 山东冶金, 1994, 16(2): 35 - 38.
- [ 8 ] 梅光贵, 钟云波. 铜矿石或铜精矿制备硫酸铜的湿法工艺 [J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(5): 610 - 613.
- [ 9 ] 汤亚飞, 孙家寿. 铜浸出液的净化除铁研究 [J]. 化工矿物与加工, 2002, 11: 4 - 6.
- [ 10 ] 烟伟, 金作美. 废弃锰矿焙砂浸出液的铁、钴、锰分离研究 [J]. 湿法冶金, 1998, 3: 6 - 10.
- [ 11 ] 夏兆泉, 陈礼运. 试剂硫酸铜生产中除铁工艺的研究 [J]. 湖南冶金, 1997, 4: 14 - 15.