

学校编码：10384  
学号：200133005

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

生物浸铜反萃液制备硫酸铜  
工艺研究

Studies on the production technology of copper  
sul fate pentahydrate wi th back-extracti on sol uti on  
from copper bio-leachi ng process

林建军

指导教师姓名：李清彪 教授

专 业 名 称：化学工程

论文提交日期：

论文答辩时间：

学位授予日期：

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_

评 阅 人：\_\_\_\_\_

## 摘 要

五水硫酸铜作为最重要的无机化工产品之一，广泛应用于工业、农业、林业、渔业、轻工、造船以及纺织业等诸多行业。硫酸铜的传统生产方法中多采用金属铜及其合金为原料来制备，不仅工艺复杂，而且成本高。我国铜矿资源紧缺，利用生物湿法技术得到的低品位铜矿浸出液，作为硫酸铜生产原料，研究相应生产工艺是开发利用有限铜资源的有效方式。

本课题以生物湿法冶金技术即细菌浸出法处理低品位铜矿得到的生物浸铜反萃液作为硫酸铜生产原料，采用蒸发—冷却结晶法制取饲料级硫酸铜产品。考察了生物浸铜反萃液净化除铁工艺、硫酸铜结晶工艺条件优化以及添加剂对硫酸铜结晶产品产量与质量的影响。

氢氧化铁沉淀除铁法沉淀渣量大、过滤性差、目标金属铜损失大；黄铵铁矾沉淀法，产生的沉淀吸附性弱，易沉降过滤与洗涤，目标金属铜损失相对较少。当溶液 pH 为 1.6、反应温度为 95 ℃，反应 3 h，黄铵铁矾除铁率可以达到 91.2%，溶液中铁离子浓度由 6.82 g/L 降为 0.6 g/L，达到饲料级硫酸铜晶体的铁含量要求，而铜损失率仅为 9.61%。

通过单因素试验结合正交试验研究结晶温度、结晶进料浓度、搅拌速率、结晶时间、晶种的添加等因素对硫酸铜结晶过程的影响。正交试验结果表明，影响硫酸铜结晶产量指标的次要因素依次是结晶温度、进料浓度、结晶时间、搅拌速率；影响硫酸铜结晶纯度指标的次要因素依次为：结晶温度、进料浓度、结晶时间、搅拌速率。确定了硫酸铜结晶最佳工艺条件为：结晶温度 40 ℃，进料浓度 160 g/L，结晶时间 5 h，搅拌速率 100 r/min。在此条件下，1 L 生物浸铜反萃液制备得到的五水硫酸铜的产量和纯度分别达到 115.8 g 与 93.8%。进一步采用重结晶操作，硫酸铜平均纯度提高到 98.7%，达到了饲料级硫酸铜对产品纯度指标的要求。

添加剂对晶体的生长具有特殊作用,通过对有机溶剂、金属离子化合物、表面活性剂三类结晶添加剂的结晶影响研究,发现其中有机溶剂作用最为显著,尤其是丙酮溶液,能够有效提高硫酸铜结晶产量、纯度和结晶效率。室温下添加 5% (v/v) 的丙酮后,硫酸铜产量由不添加丙酮时的 123.4 g 增加到 146.7 g,纯度则由 87.0%提高到 95.5%。

**关键词：**五水硫酸铜；结晶；工艺

## Abstract

Copper sulfate pentahydrate is one of the most important inorganic chemical product and is widely used in many fields such as agriculture, fishery, light industry, shipbuilding and textile industry. Traditionally, metallic copper and its alloy were used to produce copper sulfate. However, the process was complicated and cost-ineffective. Due to the scarcity of copper mineral resource in China, taking leached copper from low grade copper ore by bio-hydrometallurgy method as the materials for the production of copper sulfate is deemed as an effective way to utilize the limited copper resources.

This paper studied on the production of feed additive copper sulfate by evaporating-cooling crystallization technology using back-extraction solution obtained from copper bio-leaching process. Focus was put on iron removal from back-extraction solution, optimization of copper sulfate crystallization conditions and the effect of additives on copper sulfate crystallization.

The effects of temperature and pH value on iron removal rate with ferric hydroxide and yellow ferric vitriol were investigated, respectively. The results suggested that compared with iron removal by ferric hydroxide, iron removal by yellow ferric vitriol had some superior characteristics, e.g., sedimentation with low adsorption capacity and easy to be filtrated with low copper lost rate. With yellow ferric vitriol the iron removal rate (pH 1.6, 95 °C) could reach 91.2% and the iron concentration decreased from 6.82 g/L to 0.6 g/L, which basically met the requirement of iron content in feed additive copper sulfate, while copper lost was merely 9.61%.

As copper sulfate crystallization process was affected by several factors

such as temperature, influx concentration, stirring speed, crystallization time and the adding of seed, single factor experiments were carried out to analyze their influences on crystallization. Results of orthogonal experiments showed main factors that affected yield of copper sulfate crystallization were: crystallization temperature, influx temperature, crystallization time, stirring speed( in descendent order).The optimum crystallization conditions were determined to be temperature 40 , crystallization time 5 h, stirring speed 100 r/min and influent concentration of copper sulfate 160 g/L. In such conditions, the yield and purity of copper sulfate pentahydrate were 115.8 g and 93.8%, respectively.

An extra recrystallization operation could obviously increase the purity of copper sulfate pentahydrate crystal and its average purity increased from 93.8% to 98.7%, meeting the purity requirements of feed additives.

Chemical additives play an important role on the crystal growth process. It was found that organic solvents, especially acetone had the most significant effect on crystallization process and the adding of acetone could effectively improve the yield and purity of copper sulfate crystal and increase the crystallization efficiency. By addition of 5%(v/v) acetone under the same crystallization conditions, the yield of copper sulfate increased from 123.4 g to 146.7 g and the purity of copper sulfate increased from 87.0% to 95.5% at room temperature in comparison to that without feeding additives.

**Key words:** Copper sulfate pentahydrate; Crystallization; Technology

## 目 录

中文摘要 .....	
英文摘要 .....	
<b>第一章 绪 论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 硫酸铜的性质与用途 .....	1
1.2 硫酸铜的生产工艺现状及发展趋势 .....	2
1.2.1 废铜为主要原料生产硫酸铜 .....	2
1.2.2 铜矿石为原料生产硫酸铜 .....	4
1.2.3 硫酸铜生产工艺的发展趋势—生物浸铜技术的应用 .....	7
1.3 除铁工艺概述 .....	9
1.3.1 黄铁矾除铁法 .....	10
1.3.2 针铁矿法 .....	10
1.3.3 氢氧化铁沉淀除铁法 .....	11
1.4 硫酸铜结晶研究 .....	11
1.4.1 结晶概述 .....	11
1.4.2 结晶机理 .....	13
1.4.3 硫酸铜结晶方法的研究进展 .....	17
1.4.4 影响硫酸铜结晶过程的因素 .....	19
1.5 添加剂对结晶的影响 .....	23
1.5.1 添加剂影响结晶机理分析 .....	24
1.5.2 结晶添加剂的类型 .....	25
1.5.3 添加剂对结晶影响的研究进展 .....	26
1.6 本论文立题依据及研究内容 .....	26

<b>第二章 试验材料与方法</b> .....	<b>29</b>
2.1 试验材料与仪器 .....	29
2.1.1 结晶试验原料与来源 .....	29
2.1.2 试验试剂 .....	29
2.1.3 试验仪器及其用途 .....	30
2.2 分析方法 .....	31
2.2.1 反萃液中金属元素组成定性分析 .....	31
2.2.2 主要金属元素(铜、铁、铅)的定量分析 .....	32
2.2.3 溶液 pH 值的测定 .....	33
2.2.4 溶液阴离子的分析测定 .....	33
2.3 试验装置与流程 .....	34
2.3.1 结晶流程装置示意图 .....	34
2.3.2 试验流程 .....	35
2.4 计算方法 .....	35
<b>第三章 生物浸铜反萃液制硫酸铜除铁工艺</b> .....	<b>36</b>
3.1 前言 .....	36
3.2 氢氧化铁沉淀中和除铁法 .....	37
3.2.1 氧化剂的选择 .....	38
3.2.2 中和剂的选择 .....	39
3.2.3 溶液 pH 值对除铁率的影响 .....	40
3.2.4 反应温度对除铁率的影响 .....	42
3.3 黄铵铁矾除铁法 .....	44
3.3.1 反应温度对除铁率的影响 .....	45
3.3.2 溶液 pH 值对除铁率的影响 .....	47
3.4 小结 .....	50

<b>第四章 生物浸铜反萃液制硫酸铜结晶工艺</b> .....	<b>51</b>
4.1 前言 .....	51
4.2 硫酸铜结晶单因素影响试验研究 .....	51
4.2.1 试验设计 .....	51
4.2.2 结晶进料浓度的影响 .....	52
4.2.3 结晶温度的影响 .....	53
4.2.4 添加晶种的影响 .....	55
4.2.5 搅拌速率的影响 .....	56
4.2.6 结晶时间的影响 .....	58
4.2.7 单因素影响试验小结 .....	60
4.3 正交试验优化五水硫酸铜结晶工艺 .....	60
4.3.1 正交试验设计法 .....	60
4.3.2 正交试验设计方案 .....	61
4.3.3 正交试验结果与分析 .....	61
4.3.4 正交试验小结 .....	67
4.4 重结晶试验 .....	68
<b>第五章 添加剂对硫酸铜结晶的影响</b> .....	<b>69</b>
5.1 前言 .....	69
5.2 结晶添加剂的选择 .....	69
5.3 三种类型添加剂对硫酸铜结晶的影响 .....	70
5.3.1 有机溶剂的影响 .....	70
5.3.2 金属离子化合物的影响 .....	72
5.3.3 表面活性剂的影响 .....	73
5.3.4 小结 .....	75
<b>第六章 结论</b> .....	<b>77</b>



---

参考文献 .....	79
附 录 .....	87
攻读学位期间发表的论文 .....	88
致 谢 .....	89

厦门大学博硕士论文摘要库

# Content

<b>Abstract (in Chinese)</b> .....	
<b>Abstract (in English)</b> .....	
<b>Charper 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Character and use of copper sulfate</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Production technology status and development trend of copper sulfate</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Manufacturing $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ from scrap copper .....	2
1.2.2 Manufacturing $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ from copper ore .....	4
1.2.3 Development trend of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ production--application of copper bio-leaching process.....	7
<b>1.3 Summary of iron removal</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 Iron removal with yellow ferric vitriol .....	10
1.3.2 Iron removal with goethite .....	10
1.3.3 Iron removal with ferric hydroxide .....	11
<b>1.4 Research on crystallization of copper sulfate</b> .....	<b>11</b>
1.4.1 Summary of crystallization .....	11
1.4.2 Crystallization mechanism .....	13
1.4.3 Development of research on crystallization of copper sulfate.....	17
1.4.4 Factors on the effect of copper sulfate crystallization .....	19
<b>1.5 Influence of additives on crystallization of copper sulfate</b> .....	<b>23</b>
1.5.1 Analyzing on the effect of copper sulfate crystallization mechanism..	24

---

1.5.2 The types of additives .....	25
1.5.3 Development of research on crystallization additives.....	26
<b>1.6 Background, objective and content of research .....</b>	<b>26</b>
<b>Chaper 2 Materials and Methods.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Materials and instruments.....</b>	<b>29</b>
2.1.1 Materials and source.....	29
2.1.2 Reagents.....	29
2.1.3 Instruments and equipments.....	30
<b>2.2 Analyzing method.....</b>	<b>31</b>
2.2.1 Element qualitative analysis.....	31
2.2.2 Element quantitative analysis.....	32
2.2.3 Measure pH value.....	33
2.2.4 Measure negative ion.....	33
<b>2.3 Experimental facility and process.....</b>	<b>34</b>
2.3.1 Crystallizaiton flow process chart.....	34
2.3.2 Experiment process.....	35
<b>Charper 3 Technology of Iron removal from back-extraction solution.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Foreword.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Iron removal with ferric hydroxide.....</b>	<b>37</b>
3.2.1 Selection of oxidant.....	38
3.2.2 Selection of neutralisation agent.....	39
3.2.3 Effect of pH value on the iron removal rate.....	40
3.2.4 Effect of temperature on the iron removal rate.....	42
<b>3.3 Iron removal with yellow ferric vitriol.....</b>	<b>44</b>

---

3.3.1 Effect of temperature on the iron removal rate.....	45
3.3.2 Effect of pH value on the iron removal rate.....	47
<b>3.4 Brief summary.....</b>	<b>50</b>
<b>Chaper 4 Technology of copper sulfate crystallization from back-extraction solution.....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Foreword.....</b>	<b>51</b>
<b>4.2 Single influences factor experiments on crystallization.....</b>	<b>51</b>
4.2.1 Experiment design.....	51
4.2.2 Effect of influent concentration.....	52
4.2.3 Effect of crystallization temperature.....	53
4.2.4 Effect of seed crystal.....	55
4.2.5 Effect of stirring speed.....	56
4.2.6 Effect of crystallization time.....	58
4.2.7 Brief summary.....	60
<b>4.3 Orthogonal experiments optimizing the technology of crystallization....</b>	<b>60</b>
4.3.1 Orthogonal experiments.....	60
4.3.2 Orthogonal experiments design.....	61
4.3.3 Result and discussion.....	61
4.3.4 Brief summary.....	67
<b>4.4 Recrystallization.....</b>	<b>67</b>
<b>Chaper 5 Effect of additives on crystallization of copper sulfate.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1 Foreword.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2 Selection of additives.....</b>	<b>69</b>

---

<b>5.3 Effect of three types of additive on crystallization of copper sulfate.....</b>	<b>70</b>
5.3.1 Effect of organic solvents.....	70
5.3.2 Effect of metallic ionic substances.....	72
5.3.3 Effect of surfactants.....	73
5.3.4 Brief summary.....	75
<b>Chaper 6 Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>Reference.....</b>	<b>79</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>87</b>
<b>Publication.....</b>	<b>88</b>
<b>Acknowledgment.....</b>	<b>89</b>

## 第一章 绪 论

### 1.1 硫酸铜的性质与用途

硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，俗称胆矾、蓝矾、铜矾，蓝色透明三斜晶体，在干燥空气中可逐渐失去结晶水而风化，表面变成白色粉状物。加热至  $45^\circ\text{C}$ ，失去 1 分子结晶水；加热至  $102^\circ\text{C}$  时失去 2 分子结晶水成为淡蓝色的  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；加热至  $113^\circ\text{C}$  失去四分子结晶水，加热至  $250^\circ\text{C}$  失去全部结晶水而成为绿白色无水粉末；加热至  $600 \sim 650^\circ\text{C}$  分解成为  $\text{SO}_3$  和  $\text{CuO}$ 。硫酸铜易溶于水，其水溶液呈弱酸性；微溶于甲醇，不溶于无水乙醇和乙醚。

硫酸铜是使用历史最长、产量最大的铜盐，是最重要的无机化工产品之一，广泛应用于工业、农业、林业、渔业、轻工、造船以及纺织业等诸多行业。

硫酸铜中的铜元素，具有参与植物的光合作用、氧化还原反应和呼吸作用的功能，能够促进植物的氮元素代谢、调节生育素氧化酶活性、抑制细胞分裂，增强植物对干旱、高温和霜冻的抵抗性，抗御病菌侵害，因而在农业上得到广泛应用。硫酸铜可以用于生产杀虫剂，例如硫酸铜与石灰乳按一定比例配制的波尔多液可以杀死果树、棉花的害虫。另外，还可用于生产含铜的农药，防治大麦褐斑病、黑穗、小麦赤霉病等。此外，加入硫酸铜配制的含铜微肥对许多农作物都有增产作用，硫酸铜还是动物饲料重要的微量元素添加剂。

在工业上，硫酸铜可用于制造众多种类的铜盐，如氰化亚铜、氯化亚铜、氧化亚铜等，还常常作为有色金属选矿业的浮选剂；在染料工业中，硫酸铜常用作生产含铜单偶氮染料的原料，如活性艳蓝、活性紫、酞菁蓝等铜络合剂；在纺织业中，硫酸铜则可用作棉及丝织品印染的媒染剂；硫酸铜也是有机合成香料、染料中间体的催化剂；医药工业中常直接或间接地将其用作收

敛剂和生产异烟肼、乙胺嘧啶的辅助原料；由于铜盐对低等生物的毒性，涂料工业中硫酸铜可作为制造船底防染漆的毒害剂。硫酸铜还可以用作水的杀菌剂，木材防腐剂，铜的电镀及制造催化剂等。

## 1.2 硫酸铜的生产工艺现状及发展趋势

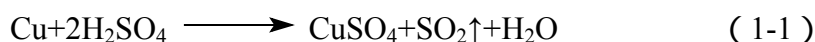
由于硫酸铜在工业、农业上有着广泛的用途，因此长期以来众多科研工作者对其生产工艺进行了大量的研究和改进，已开发出一系列生产硫酸铜的生产工艺，并在生产实践中得到了广泛的应用。硫酸铜的生产方法通常根据生产原料的不同，确定不同的生产工艺，具体可以分为以下两大类：

### 1.2.1 废铜为主要原料生产硫酸铜

由于纯金属铜的价格昂贵，工业上许多生产硫酸铜的厂家普遍采用废铜作为生产原料生产硫酸铜。传统的废铜通常指的是来源于紫铜、黄铜、青铜三种铜材机械加工产生的纯铜废屑及杂铜废屑（杂铜通常指含铜不到 90% 的铜合金）。随着对资源的再利用及环保的重视，类似于铜制品等相关生产行业中的废铜液也成为了生产硫酸铜的原料加以充分利用。以废铜原料为主要原料生产硫酸铜的方法<sup>[1]</sup>主要有以下几种：

#### 1.2.1.1 金属铜法

用纯度较高的废金属铜与浓硫酸直接发生化学反应，反应式如下：



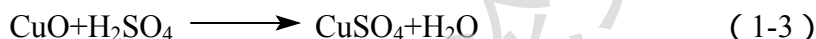
该法原料价格高，生产过程中有  $\text{SO}_2$  放出，环境污染严重，目前已较少采用。

### 1.2.1.2 氧化铜稀硫酸法

铜是活泼的金属,在金属活泼顺序中位于氢的后面因此不能用稀硫酸直接溶解,应先将金属铜氧化成氧化铜,氧化铜与稀硫酸作用生成硫酸铜。按氧化方式可分为:

#### (1) 焙烧法

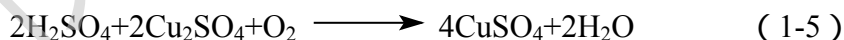
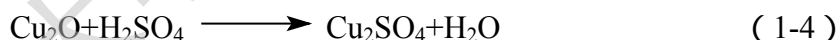
焙烧的作用有两个,一是将金属铜氧化成氧化铜,另一作用是破坏废铜原料中的有机物和沾在其表面的油污。反应式如下:



此法适合利用废铜原料,如电线电缆厂下脚料、切削加工的铜屑、废铜催化剂等。

#### (2) 催化剂法

该方法使用的催化剤是一种具有强氧化能力的复盐,将废铜投入浓度为20%左右近沸的硫酸中,并加入有强氧化作用的催化剤,使铜生成氧化亚铜,再溶于稀硫酸,并氧化成硫酸铜:



### 1.2.1.3 废铜液法

废铜液指的是铜制品行业及其他相关行业中的含铜废液、废泥渣等,通常可根据废铜液中杂质含量多少采用不同的生产方法:当杂质含量不高,如生产电线电缆工厂的硫酸铜废液,就可直接蒸发得到产品<sup>[2]</sup>;若杂质较高,例如氰化镀铜、硫酸电镀铜、选矿、印刷电路板等行业排出的含铜废水,可



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库