

含砷氧化铜矿氨浸法制备饲料级硫酸铜

易求实

(湖北教育学院化学系,湖北 武汉 430060)

摘要:采用 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸取氧化铜矿,通过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 分离重金属,硫酸亚铁除砷等措施净化浸出液制备硫酸铜饲料添加剂,对浸取条件作了试验研究,对除砷机理进行了分析讨论。总结了氨—硫酸铵浸取剂的优点。

关键词:氧化铜矿;砷;氨浸法;硫酸铜

中图分类号:TF111.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)03-0008-05

硫酸铜是重要的饲料添加剂,在畜禽饲料中普遍添加,它要求纯度高,有害杂质极微。传统的生产方法以金属铜为原料,不仅要消耗宝贵的金属铜,而且价格高昂。

由于目前的选矿工艺和技术等原因,矿山的氧化铜矿资源没有被充分利用^[1],对氧化铜矿的开发利用一直是有色冶金系统研究的课题,其中湿法处理氧化铜矿生产铜系列产品特别为化学冶金界所关注^[2]。笔者对某矿山总铜含量 2.24%、氧化度 80.4%、含砷 120g/t 的残坡积型或铁帽型下带的土状和粉末状氧化铜矿试样,进行了 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸取、硫酸亚铁除砷、制备高纯氧化铜和饲料级硫酸铜的研究。研究取得了较好的效果,产品质量达到饲料级硫酸铜的国家标准。其中弱碱性氨性条件下铁盐除砷为作者首次提出。

1 制备流程和操作步骤

1.1 制备流程(见图1)

1.2 操作

1.2.1 浸取

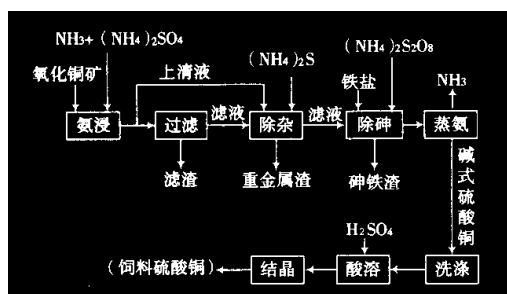


图1 饲料硫酸铜制备流程

取—40 目的矿粉 100g 于 1000mL 圆底烧瓶中,加入 $\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸取剂 400mL,插上回流冷凝管,置于 DF—101B 集热式恒温磁力搅拌器中,控制温度在 50~55℃ 范围内,加热搅拌 2h,过滤,滤渣以清水洗涤两次弃置,洗水留作配制浸取剂。

1.2.2 除重金属

根据滤液中有害重金属含量,过量 30% 加入硫化铵,搅拌 15min 后负压抽滤,少量进入滤液中的 Pb, Sb, Bi, Cd 等生成硫化物沉淀留于渣中。

1.2.3 除砷

以摩尔比计,向去除重金属后的滤液中加入砷量 12 倍的硫酸亚铁,搅拌 10min 后,

收稿日期:2000-11-13

作者简介:易求实(1943—),男,副教授,长期从事复杂物质分离提纯和精细化学品制备研究,出版专著两部,发表论文 20 多篇,承担省教委科研课题一项

加入铁计量 50% 的过硫酸铵,继续搅拌 15min 后,负压抽滤。

1.2.4 蒸氨沉铜

加热净化液至沸腾,蒸发氨并使铜氨配合物分解,生成碱式硫酸铜沉淀,过滤沉淀并洗涤,滤液留作配制浸取液。

1.2.5 硫酸铜的制取

在加热至 95℃ 的条件下将碱式硫酸铜加入到硫酸中,制成饱和硫酸铜溶液,然后在不断搅拌下冷却结晶,得到蓝色硫酸铜粉末。

2 结果与讨论

2.1 矿粉粒度的确定

矿粉粒度越小,愈有利于浸出率的提高,但粒度过小不利于沉降,也给过滤操作带来困难,实验样品本身为粉末状,过 40 目筛除去特大的粒子,可以获得较好的浸出效果,添加絮凝剂后沉降速度较快,沉降渣比较好负压抽滤。实验确定矿粉粒度为-40 目。

2.2 最佳浸取条件的确定

试样含可浸铜 1.8%,经实践探索,固液比 1:4 较为合适。固定此基本浸取条件不变,对浸出率有较大影响的溶剂浓度、反应温度、氨—铵比及浸取时间作三水平四因素(表 1)正交试验(表 2)。

表 1 水平因素				
水平号	A 溶剂总浓度 /mol·L ⁻¹	B[NH ₃]/[NH ₄ ⁺] /mol	C 浸出温度 /℃	D 浸取时间 /h
1	0.5	4:6	30	1.0
2	1.0	5:5	45	2.0
3	2.0	6:4	60	3.0

适宜浸取条件的确定:正交试验得出的各因素的显著性水平为 A3、B2、C2、D2,虽然 A3 比 A2 提高 1.0%,但浸出剂浓度要增加 1 倍,从成本因素考虑显然不合算,所以常压下适宜的浸出条件为,固液比:1:4,总氨浓度:1mol/L,氨铵比:5:5,浸出温度:45℃,浸出时间:2h。

万方数据

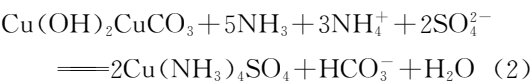
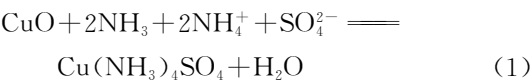
正交结果还说明,常压条件下浸取,提高

表 2 浸出条件正交试验结果

试验序号	A	B	C	D	浸出率/%
1	0.5	4:6	30	1.0	51.6
2	0.5	5:5	45	2.0	75.3
3	0.5	6:4	60	3.0	59.2
4	1.0	4:6	45	3.0	68.4
5	1.0	5:5	60	1.0	90.7
6	1.0	6:4	30	2.0	83.1
7	2.0	4:6	60	2.0	73.2
8	2.0	5:5	30	3.0	89.5
9	2.0	6:4	45	1.0	82.5
K1	186.1	193.2	224.2	224.8	
K2	242.2	255.5	226.2	231.6	
K3	245.2	224.8	223.1	217.1	
k1	62.0	64.4	74.7	74.9	
k2	80.7	85.2	75.4	77.2	
k3	81.7	74.9	74.4	72.4	
显著性水平	A3	B2	C2	D2	

温度和浸取时间过长会造成氨的太多损失,反而使浸取率下降。

氨—硫酸铵浸取氧化铜进行的反应为:



反应表明,氧化铜溶出时要消耗等摩尔的 NH₃ 和 NH₄⁺,这就要求溶剂中不仅总氨(氨铵之和)要适当过量,而且 NH₃ 和 NH₄⁺ 的摩尔浓度要基本相等。根据这一前提,溶剂的 pH 值可以近似用缓冲公式计算

$$\text{pH} = \text{PKa}_{\text{NH}_4^+} + \text{Log}[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (3)$$

NH₃ 和 NH₄⁺ 组成的等摩尔溶液,在稀溶液中 pH 为 9.26,在浓溶液中,由于离子强度和铵盐酸根酸效应的影响会有偏差,一般在 9.5 左右。实验证明,依据以上原则配制的溶剂可以获得较高的浸出率,与正交试验结果基本吻合。氨—铵等摩尔比组成的溶剂还能保证浸出过程中溶液 pH 值不会发生大的波动。这便于控制浸出条件,对提高浸出率有实际意义。

NH_3 与 Cu^{2+} 发生逐级配合反应,有多种配合离子生成,由图 2 可知,在弱碱性条件下,主要以 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 形体存在:

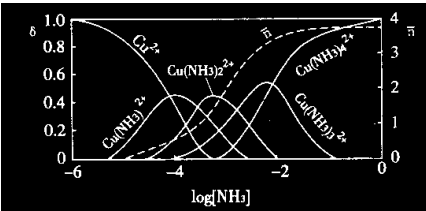


图2 不同 NH_3 条件下各种氨—铜形体的分布

为了提高铜的浸出率,必须使生成稳定的铜氨配离子,故必须提供足够过量的游离氨,由缓冲原理可知,还必须使溶液处在适当高的 pH 范围内,这种 pH 也由氨和硫酸铵相对比例控制。

2.3 浸出液的分离

浸出后渣量仍有 96~98%,少数富矿的渣量也在 90%以上,全部采用板筐压滤或真空抽滤,费时费工,且操作难度大。采用沉清倾析加真空抽滤便于操作,仍可以得到澄清度很高的滤液。

2.4 浸出液的净化

2.4.1 硫化铵除重金属

弱碱性氨浸条件下,Pb、Bi、Sb 等重金属绝大部分水解滞留于渣中,仅有微量进入溶液,Cd、Co、Ni 可生成氨配合物进入溶液,但它们的二价离子的氨配合物不稳定,而硫化物的溶度积却非常小(见表 3),在硫化铵的作用下能彻底生成硫化物沉淀与滤液分离。

表 3 共生重金属的氨配合物稳定常数 and 硫化物溶度积^[3]

元素	Pb	Bi	Sb	Cd	Co(Ⅱ)	Ni
Logβn	/	/	/	7.12(n=4)	5.73(n=5)	7.9(n=4)
pKsp	27.9	97	92.8	26.1	24.9(β)	25.7(γ)

2.4.2 硫酸亚铁除砷

砷是对动物极有害的元素,必须将它彻底剔除,碱性条件下砷以砷酸和亚砷酸的形式进入滤液中,它的显著的非金属性不能被硫化氨沉淀,影响产品质量,也曾使氨浸法的

应用受到限制^[4],本研究采用硫酸亚铁除砷,取得极好的效果。

在酸性条件下使用亚铁盐除砷已见报道^[5]。但在碱性环境中未见采用,作者为此进行了探索,得到肯定的结论^[6~7]。其原理可从两方面分析,一是氢氧化亚铁—氢氧化铁絮状沉淀对砷酸根和砷酸铁的吸附作用,进行第一次分离。二是残留的少量砷酸根、亚砷酸根与亚铁形成沉淀,且进而在氧化剂的作用下氧化成更难溶解的砷酸铁,并在氢氧化铁吸附作用下彻底从浸出液中分离。

砷在氨浸条件下呈 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 形态,为了将之除去必须将 AsO_3^{3-} 氧化成 AsO_4^{3-} ,浸出条件下 $[\text{OH}^-] \approx 1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 2 \text{mol/L}$, $\text{Po}_2 \approx 0.21$,设反应平衡时 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 1 \times 10^{-1} \text{mol/L}$, $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, $[\text{AsO}_3^{3-}] = 1 \times 10^{-10} \text{mol/L}$,本工艺采用两步除砷操作。

第一步通空气氧化部分亚铁,虽然反应是在弱碱性溶液中进行,但仍然是能够实现的,因为 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ 的电位为 0.414(V),而 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ 的电位为 -0.265(V),可见工作条件下鼓入空气的电位高于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 氧化电位 0.68V,能充分氧化氢氧化亚铁。第二步重点氧化亚砷酸,以过硫酸铵为氧化剂: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ 的电位为 1.97(V),而 $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ 的电位为 1.24(V),计算表明在浸出条件下加入少量的过硫酸铵就能充分氧化微量亚砷酸。

2.5 氨—硫酸铵浸出的特点

氨浸法的研究中普遍采用氨—碳酸氢铵作浸取剂^[8~11],本研究表明,采用氨—硫酸铵作浸取剂有其独特的优势:

1. 可减少浸出剂的用量

以氨—碳铵作浸出剂时,必须使用足够过量的氨—碳铵,以减少游离的 Cu^{2+} 浓度,才能阻止 CuCO_3 沉淀反应的发生, CuCO_3 的 K_{sp} 为 2.3×10^{-10} ,通常情况下溶液中 CO_3^{2-}

浓度约 4mol/L, Cu^{2+} 必须在 $5.7 \times 10^{-11} \text{mol/L}$ 以下,才不致产生碳酸铜沉淀影响浸出。根据 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的稳定常数 (4.7×10^{12}) 可以近似计算出,要达到较高的浸出率,浸出完毕时剩余 NH_3 的浓度要在 2.5mol/L 以上,通常的液固比都在 6 以上,因此氨和碳铵的“不必要”消耗量是可观的。

与氨—碳铵相比,采用氨—硫酸铵浸出能用较小计量的氨和铵盐,获得同样高的浸出效果。过量系数只有 1.9 左右,甚至更低。而氨—碳铵浸出一般要到 4.3 前后。

2. 有利于除砷

作者采用铁盐吸附—沉淀除砷方法在氨—碳铵浸取含砷粗氧化锌时效果十分显著^[6],对于含 As_2O_3 1.32% 的粗氧化锌原料,使用该法除砷,产品中砷含量降至 0.0005% 左右,然而无法进一步降低,并且产品中有微量铁存在。这是由于大量 CO_3^{2-} 的存在,使溶液中游离的亚铁离子生成碳酸亚铁沉淀,存在着与砷酸根争夺亚铁离子的倾向,对砷酸铁的生成有不利影响,碳酸根还和铁、锰生成碳酸根络合物,使铁锰不易除尽。氨—硫酸铵体系就没有这些不利因素,因此砷能彻底清除,本产品中铁含量极微,砷仅为空白水平。

3. 加热蒸氨时不易发生氨严重带液的“共沸”现象

2.6 产品质量检测

实验对产品主要质量指标进行了检测,检测结果列于表 4。

表 4 氨—铵法饲料硫酸铜主要项目质量

检测项目	GB8249—87 指标	氨—铵法 试产品
硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	≥ 98.9	98.9
硫酸铜(以 Cu 计)	≥ 25	25
水不溶物	≤ 0.2	0.2
砷(As)	≤ 0.0005	0.0003
重金属(以 Pb 计)	≤ 0.001	0.0005
细 度	95	未检测

2.7 氨回收

氨回收不仅是环境保护的需要,而且与

降低成本、保证获取经济效益关系重大,这一点不难从浸出时的氨—铵消耗量看出。回收时可以用分离碱式硫酸铜后的滤液作淋洗吸收液。该液补充部分液氨使其浓度和 pH 符合标准后,重新用作浸取剂。

3 结 论

试验表明,具备较高含铜量和氧化度的氧化铜矿可使用直接氨浸法制备成纯度很高的硫酸铜,浸出液中的砷一直是困扰氨浸法的难题,但本实验证明可用亚铁盐生成难溶的 FeAsO_4 ,并通过铁的氢氧化物吸附和共沉淀彻底分离掉,使硫酸铜达到饲料级的要求。

[参 考 文 献]

1 钱鑫,张文兵,邓彤,等. 铜的选矿[M]. 北京:冶金工业出版社,1982

2 赵涌泉编. 氧化铜矿的处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1982

3 中南矿冶学院分析化学教研室等编著. 化学分析手册[M]. 北京:科学出版社,1982

4 倪景清. 氨—碳酸铵法生产活性氧化锌工艺研究[J]. 无机盐工业,1992(4):2~5

5 李清湘,等. 高砷含锗氧化锌烟尘处理工艺的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1990(6):27~29

6 易求实. 弱碱性氨浸中的铁盐两段除砷方法[J]. 湖北化工,2000(2):35~37

7 易求实. 氨浸法从含砷氧化锌制备活性氧化锌的研究[J]. 无机盐工业,2000(6):37~39

8 章伟光,朱初耀,黎华养. 氨法浸取海绵铜制取硫酸铜的研究[J]. 无机盐工业,1993(3):10~12

9 司马冰,等. 氨法分解菱锌矿的研究[J]. 四川有色金属,1991(1):1~5

10 刘健,等. 氨浸法从菱锌矿直接提取氧化锌[J]. 有色金属(冶炼部分),1993(3):25~28

11 杨新生,许秀莲,唐冠中. 碱性氨浸法从低品位铜锌渣中回收铜锌[J]. 有色金属(冶炼部分),1993(3):32~34

The Preparation of Forage—grade Cupric Sulfate with Copper Oxide Ore Containing Arsenic

YI Qiu-shi,

(Hubei College of Education, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: A process for preparing forage — grade cupric sulfate from copper oxide ore containing arsenic was proposed. It includes copper oxide ore leaching with $\text{NH}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, separating heavy metals with $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and removing arsenic with ferrous sulfate. The leaching conditions are researched and the mechanism for removing arsenic is analyzed. The advantages of ammonia and ammonium sulphate leaching are summarized.

Key words: Copper oxide ore; Arsenic; Ammonia leaching; Cupric sulfate