



(21) 申请号 201210136124. 3

(22) 申请日 2012. 05. 04

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 张旭 施哲 沈庆峰

(51) Int. Cl.

C01G 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1343623 A, 2002. 04. 10, 说明书第 3 页最后一段.

程亚梅等. 硫酸铜的制备. 《无机化学实训》. 华中科技大学出版社, 2010, 第 83 页.

审查员 胡静

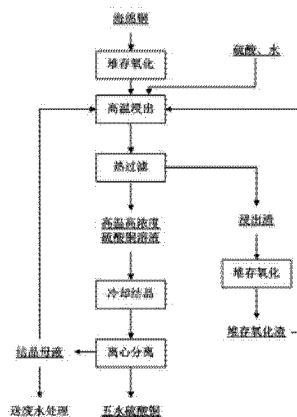
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法

(57) 摘要

本发明提供一种海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法, 通过将海绵铜堆存, 使其自然氧化; 再将浓度为 70~300g/L 的硫酸溶液作为浸出剂, 在 80~98℃ 下按固液比为 1:4~8 对氧化后的海绵铜进行浸出 1~2.5 小时, 得到料浆; 将所得浸出后的料浆在 80~98℃ 下进行过滤, 分别得到浸出液和浸出渣; 然后将所得浸出液采用常规冷却结晶, 再经离心分离, 即得到硫酸铜和结晶母液。海绵铜氧化无需焙烧或添加氧化剂, 原料中的金属铜等元素在空气的参与下转化为可溶于酸的氧化态, 不引人杂质, 操作简便; 本发明没有蒸发浓缩过程, 生产速度快, 节水效果明显, 能耗仅为传统蒸发浓缩工艺的 10% 左右, 能耗显著降低。



1. 一种海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于经过下列各步骤:
 - (1) 将海绵铜堆存,使其自然氧化;
 - (2) 将浓度为 70 ~ 300g/L 的硫酸溶液作为浸出剂,在 80 ~ 98℃下按固液比为 1 : 4 ~ 8 对步骤(1)氧化后的海绵铜进行浸出 1 ~ 2.5 小时,得到料浆;
 - (3) 将步骤(2)所得浸出后的料浆在 80 ~ 98℃下进行过滤,分别得到浸出液和浸出渣;
 - (4) 将步骤(3)所得浸出液采用常规冷却结晶,再经离心分离,即得到硫酸铜和结晶母液。
2. 根据权利要求 1 所述的海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于:所述步骤(1)的海绵铜为经电积或置换所得的海绵铜,其中铜的物相为单质金属铜或铜的金属化合物,含铜大于 10wt%。
3. 根据权利要求 1 所述的海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于:所述步骤(1)的堆存时间为 1 ~ 7 天,依靠空气中的氧气对海绵铜自然氧化。
4. 根据权利要求 1 所述的海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于:所述步骤(3)所得浸出渣经堆存至自然氧化后返回步骤(2)进行反复浸出,直至浸出渣中铜小于 1wt%。
5. 根据权利要求 1 所述的海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于:所述步骤(4)的冷却结晶终点温度为 5 ~ 30℃。
6. 根据权利要求 1 所述的海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,其特征在于:所述步骤(4)所得结晶母液经补加硫酸和水后,使其硫酸浓度为 60 ~ 300g/L,且补加水的水量为结晶失水、自然蒸发失水以及浸出渣夹带失水的总合,再将结晶母液返回步骤(2)作为浸出剂反复使用,直至其中杂质对析出的硫酸铜晶体质量造成影响,则将该液部分或全部进行无害化处理。

一种海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种以电解或置换产生的海绵铜为原料免焙烧、免蒸发制备硫酸铜晶体的方法,属于湿法冶金和化工技术领域。

背景技术

[0002] 一些铜矿、铜渣、紫杂铜、电路板等含铜物料通常用硫酸浸出得到低浓度硫酸铜溶液,一些有色金属冶炼、电镀过程也产出粗硫酸铜溶液,此类硫酸铜溶液采用置换或电积等手段得到金属态的海绵铜。此类海绵铜含有较多的杂质,直接出售价格较低,经济效益差,市场需求量少,需进一步处理才能制得价值高的产品,生产硫酸铜即为一种投资少,操作简单,产品销路广,效益好,回收期短的方法。

[0003] 传统金属铜生产硫酸铜的方法,需要先将铜完全氧化,常常采用焙烧或加入氧化剂的方法将金属铜氧化为氧化态。焙烧法成本较高,需建设废气治理设施。加氧化剂法如锰氧化物、氯离子、钒化合物等则易引入新的杂质离子,不易获得高品质的硫酸铜产品,同时也会消耗氧化剂增加生产成本;浸出时鼓入空气的方法氧化速度慢、能耗高。氧化后的铜再用硫酸浸出得硫酸铜溶液,最后把硫酸铜溶液加热至沸腾,蒸发浓缩,使硫酸铜达到高温饱和状态,再通过冷却使过饱和的硫酸铜结晶析出。为了获得合格产品,硫酸铜溶液在蒸发浓缩前往往进行净化脱杂处理,如中国专利 ZL200710303807.2 和 ZL02110138.8 采用萃取技术净化,ZL99114627.1 和 ZL95106987.X 采用加氢氧化钠的方式分离铜,ZL200710164398.2 加入黄钠铁矾渣用于除砷。这些方法虽然对除杂有一定作用,但同时也使操作复杂,生产成本增加,还会引入新的杂质,净化渣的生成也会降低铜回收率。

[0004] 常规方法中浸出时为了避免硫酸铜饱和析出结晶堵塞管道,常控制浸出液含铜浓度在较低范围内,使其溶液在室温下不易结晶。为此要获得硫酸铜产品,必须对浸出液进行蒸发浓缩,蒸发浓缩后为高温下的饱和硫酸铜溶液,由于浓度较高,过滤无法正常进行;且蒸发浓缩工序能耗较大且速度慢,设备较多,致使硫酸铜生产成本高。工业上蒸发浓缩常采用蒸汽进行间接加热,其实质从原理分析是高温高压蒸汽通过换热器将溶液中的水加热蒸发为常压水蒸气。从溶液蒸发的角度看,由于水的相变热较大,此过程需要吸收的能耗较大;由蒸汽利用的角度看,为保证溶液的蒸发速度,需将溶液保持在沸腾状态,这就必然导致高温高压蒸汽需保持一定的残压,产生大量乏气,这就导致蒸汽消耗量增大,无论是采用减压蒸发或多效蒸发这些传统降低蒸汽消耗的方法及设备,均无法避免这一核心问题,这也是蒸发浓缩过程能耗高的根本原因。同时蒸发浓缩过程中一些杂质在浓缩后液中会达到过饱和而析出,影响硫酸铜产品质量,为保证硫酸铜产品质量,常需采用含杂质较少的铜原料,导致原料成本上升,经济效益下降;对于杂质含量较高的铜原料,为生产合格产品,常在蒸发浓缩前采用各种复杂的净化工序,这导致了成本升高、产品直接回收率降低,还会产出大量净化渣。

发明内容

[0005] 本发明的目的旨在克服上述传统工艺的缺陷,提供一种低能耗、免焙烧、免蒸发,且无需加入氧化剂即能以海绵铜为原料生产硫酸铜产品的方法。

[0006] 本发明通过下列技术方案实现:一种海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的方法,经过下列各步骤:

[0007] (1) 将海绵铜堆存,使其自然氧化;

[0008] (2) 将浓度为 70 ~ 300g/L 的硫酸溶液作为浸出剂,在 80 ~ 98℃ 下按固液比为 1 : 4 ~ 8 对步骤(1)氧化后的海绵铜进行浸出 1 ~ 2.5 小时,得到料浆;

[0009] (3) 将步骤(2)所得浸出后的料浆在 80 ~ 98℃ 下进行过滤,分别得到浸出液和浸出渣;浸出液中含铜(总铜)为 70 ~ 180g/L,硫酸浓度为 40 ~ 150g/L;

[0010] (4) 将步骤(3)所得浸出液采用常规冷却结晶,再经离心分离,即得到硫酸铜和结晶母液。

[0011] 所述步骤(1)的海绵铜为经电积或置换所得的海绵铜,其中铜的物相为单质金属铜或铜的金属化合物,含铜(总铜)大于 10wt%。

[0012] 所述步骤(1)的堆存时间为 1 ~ 7 天,依靠空气中的氧气对海绵铜自然氧化。

[0013] 所述步骤(3)所得浸出渣经堆存至自然氧化后返回步骤(2)进行反复浸出,直至浸出渣中铜(总铜)小于 1wt%。

[0014] 所述步骤(4)的冷却结晶终点温度为 5 ~ 30℃。

[0015] 所述步骤(4)所得结晶母液经补加硫酸和水后,使其硫酸浓度为 60 ~ 300g/L,且补加水的水量为结晶失水、自然蒸发失水以及浸出渣夹带失水的总合,以维持溶液体积平衡,再将结晶母液返回步骤(2)作为浸出剂反复使用,直至其中杂质对析出的硫酸铜晶体质量造成影响,则将该液部分或全部进行无害化处理。

[0016] 本发明工艺中海绵铜无需焙烧或添加氧化剂进行氧化,原料中的金属铜等元素在空气的参与下自然转化为可溶于酸的氧化态。用硫酸溶液在高温下浸出氧化后的海绵铜,得到高温硫酸铜溶液,然后利用硫酸铜在高温和低温时溶解度的明显差异,使溶液冷却析出硫酸铜晶体。在整个浸出和结晶过程中,不用蒸发浓缩(结晶前无需将溶液蒸发浓缩)即可获得过饱和的硫酸铜溶液,最终析出硫酸铜晶体。

[0017] 本发明整个过程在水的沸点以下温度进行,无需提供水蒸发汽化所需的大量热量,因此无需使用高温高压蒸汽,可以采用低温低压的二次蒸汽作为热源,同时由于溶液温度低于水的沸点,这样蒸汽热量的利用率更高,能耗低;此外,本工艺结晶母液循环多次使用,不用蒸发大量水,取消了耗时较长的蒸发浓缩过程,用水量节省,生产速度快。

[0018] 本发明具有如下优点和效果:

[0019] 海绵铜堆存氧化时间为 1 ~ 7 天,反复浸出次数为 3 ~ 5 次,铜累计浸出率可达到 95% 以上,产出的硫酸铜产品纯度可达 93 ~ 98%。

[0020] (1) 海绵铜氧化无需焙烧或添加氧化剂,原料中的金属铜等元素在空气的参与下转化为可溶于酸的氧化态,不引入杂质,操作简便;

[0021] (2) 水沸点以下温度操作,蒸汽热利用率高,没有蒸发浓缩过程,生产速度快,节水效果明显,能耗仅为传统蒸发浓缩工艺的 10% 左右,能耗显著降低。

附图说明

[0022] 图 1 为海绵铜免焙烧免蒸发制备硫酸铜的工艺流程图。

具体实施方式

[0023] 以下结合实施例对本发明作进一步的详细描述,但不限于实施例。

[0024] 实施例 1

[0025] (1)将海绵铜堆存 5 天,依靠空气中的氧气使其自然氧化;该海绵铜为经电积或置换所得的海绵铜,其中铜的物相为单质金属铜或铜的金属化合物,含铜(总铜) 83.6wt%;

[0026] (2)将浓度为 300g/L 的硫酸溶液作为浸出剂,在 98℃下按固液比为 1 : 4 对步骤(1)氧化后的海绵铜进行浸出 2.5 小时,得到料浆;

[0027] (3)将步骤(2)所得浸出后的料浆在 98℃下进行过滤,分别得到浸出液和浸出渣;浸出液中含铜(总铜)为 70 ~ 180g/L,硫酸浓度为 40 ~ 150g/L;所得浸出渣经堆存至自然氧化后返回步骤(2)进行反复浸出 3 次,直至浸出渣中铜(总铜)为 0.87wt%;

[0028] (4)将步骤(3)所得浸出液采用常规冷却结晶,冷却结晶终点温度为 30℃,再经离心分离,即得到硫酸铜和结晶母液。所得结晶母液经补加硫酸和水后,使其硫酸浓度为 300g/L,且补加水的水量为结晶失水、自然蒸发失水以及浸出渣夹带失水的总合,以维持溶液体积平衡,再将结晶母液返回步骤(2)作为浸出剂反复使用,直至其中杂质对析出的硫酸铜晶体质量造成影响,则将该液部分或全部进行无害化处理。

[0029] 一次浸出所得硫酸铜的纯度为 96.39%,二次浸出所得硫酸铜的纯度为 95.21%,三次浸出所得硫酸铜的纯度为 94.38%。

[0030] 实施例 2

[0031] (1)将海绵铜堆存 7 天,依靠空气中的氧气使其自然氧化;该海绵铜为经电积或置换所得的海绵铜,其中铜的物相为单质金属铜或铜的金属化合物,含铜(总铜) 86.7%;

[0032] (2)将浓度为 250g/L 的硫酸溶液作为浸出剂,在 80℃下按固液比为 1 : 6 对步骤(1)氧化后的海绵铜进行浸出 2 小时,得到料浆;

[0033] (3)将步骤(2)所得浸出后的料浆在 80℃下进行过滤,分别得到浸出液和浸出渣;浸出液中含铜(总铜)为 70 ~ 134g/L,硫酸浓度为 40 ~ 118g/L;所得浸出渣经堆存至自然氧化后返回步骤(2)进行反复浸出三次,直至浸出渣中铜(总铜)小于 1%;

[0034] (4)将步骤(3)所得浸出液采用常规冷却结晶,冷却结晶终点温度为 5℃,再经离心分离,即得到硫酸铜和结晶母液。所得结晶母液经补加硫酸和水后,使其硫酸浓度为 200g/L,且补加水的水量为结晶失水、自然蒸发失水以及浸出渣夹带失水的总合,以维持溶液体积平衡,再将结晶母液返回步骤(2)作为浸出剂反复使用,直至其中杂质对析出的硫酸铜晶体质量造成影响,则将该液部分或全部进行无害化处理。

[0035] 一次浸出所得硫酸铜的纯度为 95.46%,二次浸出所得硫酸铜的纯度为 95.13%,三次浸出所得硫酸铜的纯度为 94.22%。

[0036] 实施例 3

[0037] (1)将海绵铜堆存 1 天,依靠空气中的氧气使其自然氧化;该海绵铜为经电积或置换所得的海绵铜,其中铜的物相为单质金属铜或铜的金属化合物,含铜(总铜) 82.5wt%;

[0038] (2)将浓度为 70g/L 的硫酸溶液作为浸出剂,在 95℃下按固液比为 1 : 8 对步骤(1)氧化后的海绵铜进行浸出 1 小时,得到料浆;

[0039] (3) 将步骤(2)所得浸出后的料浆在 95℃ 下进行过滤, 分别得到浸出液和浸出渣; 浸出液中含铜(总铜)为 70 ~ 85g/L, 硫酸浓度为 40 ~ 150g/L; 所得浸出渣经堆存至自然氧化后返回步骤(2)进行反复浸出五次, 直至浸出渣中铜(总铜)小于 1%;

[0040] (4) 将步骤(3)所得浸出液采用常规冷却结晶, 冷却结晶终点温度为 23℃, 再经离心分离, 即得到硫酸铜和结晶母液。所得结晶母液经补加硫酸和水后, 使其硫酸浓度为 60g/L, 且补加水的水量为结晶失水、自然蒸发失水以及浸出渣夹带失水的总合, 以维持溶液体积平衡, 再将结晶母液返回步骤(2)作为浸出剂反复使用, 直至其中杂质对析出的硫酸铜晶体质量造成影响, 则将该液部分或全部进行无害化处理。

[0041] 一次浸出所得硫酸铜的纯度为 95.83%, 二次浸出所得硫酸铜的纯度为 95.45%, 三次浸出所得硫酸铜的纯度为 94.42%, 四次浸出所得硫酸铜的纯度为 94.26%, 五次浸出所得硫酸铜的纯度为 94.13%。

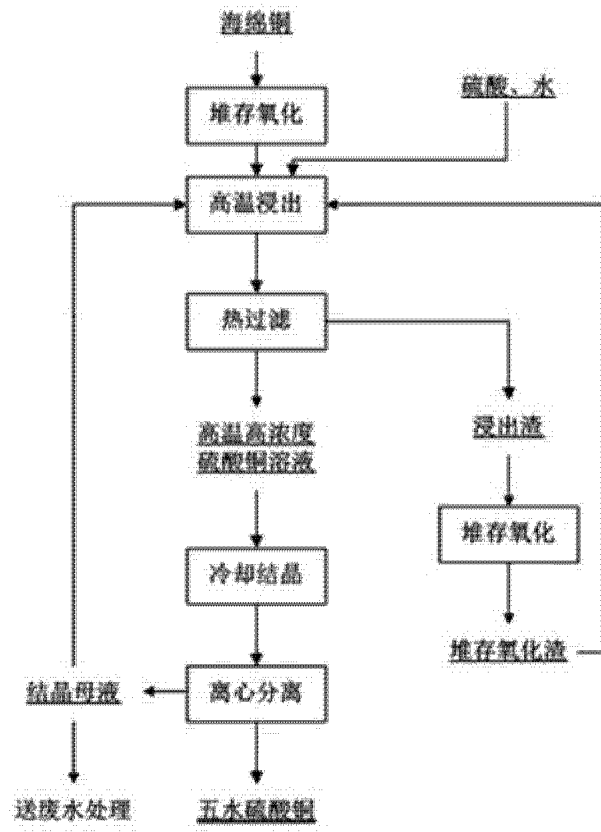


图 1