

土酸法提銅

中国科学院化工冶金研究所
湿法冶金組編

冶金工業出版社

土 酸 法 提 銅

中国科学院化工冶金研究所

湿 法 冶 金 組 編

編輯：刘文啓 設計：周 广 朱駿英 校對：王坤一

— * —

冶金工業出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093号

國家統計局印刷厂印 新华書店發行

— * —

1959 年 2 月第一版

1959 年 3 月北京第二次印刷

印数2,510册（累計5,510册）

开本787×1092·1/32·20,000字·印張1

— * —

統一書号15082·1459 定价0.11元

出版者的話

在党中央、国务院發出关于大力發展銅、鋁工業的指示后，全国各地掀起了轟轟烈烈的全民煉銅、鋁的运动。在煉銅方面，为了更合理地利用矿藏資源，許多低品位矿石必須加以处理，但这些矿石用火法处理困难較多，所以湿法提銅就具有重要的意义。

湿法治銅不仅可以解决火法难以处理的低品位矿石的冶煉問題，而且也有很大經濟意义，可节省大量的劳动力和燃料等，同时技术上也容易掌握。

为了在煉銅工業中使“湿法”、“火法”并进，我們特出版这本小冊子。其中介紹了中国科学院化工冶金研究所所进行的土酸法提銅实验結果和在生产中所取得的經驗总结，供各地参考。

鑒于湿法治銅具有很多优点，目前国内这方面的資料又頗感缺乏，所以我們拟在今后更多地介紹这方面的經驗資料，希望各地能及时总结这方面的經驗，編写成冊寄給我們，以便及时出版推广，共同促进我国煉銅工業更大的發展。

目 录

前言.....	1
一、酸法提銅的基本知識.....	2
1. 历史簡介.....	2
2. 酸法提銅的一般流程.....	4
3. 酸法提銅的一般特性.....	5
二、實驗室試驗結果.....	12
1. 硫酸浸取.....	12
2. 硫酸——硫酸鉄混合溶液浸取.....	15
3. 食醋浸取.....	16
4. 二氧化硫溶液浸取.....	17
5. 銅的置換.....	18
三、土酸法提銅小型工厂的簡單介紹.....	20
1. 土酸法提銅流程.....	20
2. 浸取操作.....	21
3. 銅的置換操作.....	25
4. 技术經濟指标.....	26
四、关于推广土酸法提銅的几点意見.....	28

前 言

为了迅速地發展我国的煉銅事業和迎接今年銅生产的更大的任务，中国科学院 化工冶金研究所湿法冶金組的同志們遵循着党中央建設社会主义总路綫的精神，本着土洋并举的方針，为了尽快地解决煉銅方面的一些实际問題，便在土湿法提銅方面进行了一些試驗和小型工厂的生产工作。

这本小冊子簡單扼要地叙述了如何通过土酸法的道路以提取銅粉的概况。文中对酸法处理銅矿的問題曾作了各方面的說明，并結合实驗室所得到的資料，探討了操作上最适宜的条件。此外，也簡略地介紹了我們自己办起的土酸法小型工厂及其生产情况。

編写这本小冊子时，由于時間紧迫，以及我們的水平所限，因此錯誤难免，希讀者指正和批評。

編者

一、酸法提銅的基本知識

1. 历史簡介

湿法冶金技术的应用，愈来愈多地引起了人們的注意和兴趣。这是因为湿法冶金技术所固有的优点适合于处理低品位的及复杂矿的矿藏資源。

所謂湿法提銅，乃是采用一种溶剂（如硫酸等）浸取矿石中的銅及其化合物，使其轉入溶液中。然后，再以化学法或电解法自溶液中使銅呈金屬銅或氧化銅的状态沉积出来。

湿法提銅的优点在于綜合利用矿藏資源、回收率高、过程易于机械化自动化，特别是可以利用低品位的銅矿，这就在煉銅工業的發展上开辟了新的道路。

在湿法冶金方面，主要是酸法冶金具有悠久的历史。

在远古的时候，由于矿床内部存在着空气，天然的硫化銅矿就氧化成硫酸銅溶于矿水中，那时人們就采用了置换法从矿水中提銅。繼之，人們又知道了讓矿石自然風化或露天堆壘加以焙燒后，再行浸取和置换而得銅。

从矿石浸取的技术角度看来，历史上的發展有如下几个方面：

1)就地浸出法 在矿床本部的坑道中，存有空气时，便

發生了氧化作用。由于天然的雨水或人为的灌溉而形成了硫酸銅溶液。

2)堆壘浸出法 此法包括天然浸出和人工浸出，前者是靠雨水冲洗自然氧化后的矿堆进行浸出，而后者是用人工抽送溶液灌溉矿堆进行浸出。

3)渗濾浸出法 把矿石堆积在具有假底的浸取槽中，溶液喷洒在矿堆上渗透透过矿石層，而完成浸取作用。然后，溶液由底部抽出。

4)溶液攪拌浸出法 在浸取器中把矿粉与溶剂加以机械攪拌进行浸取。

5)高温高压浸出法 温度为 $100-300^{\circ}\text{C}$ ，压力为几个到几十个大气压，在具有良好的机械攪拌条件下，进行浸取。

綜上所述，第一、二兩法通常适用于品位極低的硫化矿，在已开采过的硫化矿矿山中或被破坏的矿坑中就地浸出；堆壘浸出法适用于已开采出并堆在地面上的低品位硫化矿或混合矿。第三、四兩法适用于氧化矿或經過焙燒后的矿石，或者浸取混合矿。第五法主要用于在常温、常压下难以处理的矿石或复杂矿。

从酸法提銅过程的發展上来看，主要有如下几个方法：

1)堆壘焙燒和鉄置換法。

2)堆壘焙燒法。

3)硫酸化焙燒法。

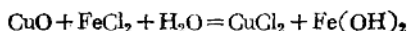
4) SO_2 浸出法 SO_2 溶于水形成亞硫酸溶液，然后用此溶液浸取銅矿。

5) FeSO_4 浸出法 用經過加热后的 FeSO_4 中性溶液浸取銅矿，并通入空气。然后再加鉄置換銅，而使 FeSO_4 得到

再生。

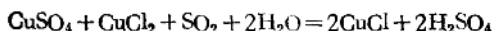
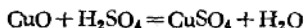
6) 硫酸化焙燒和石灰沉淀法 矿石經過硫酸化焙燒、浸取，再用 CaCl_2 处理浸取液，把 CaSO_4 沉淀分离。其后再在浸取液中加入石灰乳液，而得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀物。

7) FeCl_2 浸取法 用热的 FeCl_2 溶液浸取，反应如下：



浸取液中的 CuCl_2 可用鉄置换，因而 FeCl_2 得到再生。

8) 硫酸再生浸取法 过程的反应如下：



所得到的 CuCl 沉淀可用电解法予以处理，而硫酸可循环使用。

綜上所述，酸法提銅有了巨大的發展。国外用堆壘浸出法提銅的規模年產都在數千噸以上，并且經濟意义很大。現在許多苏联厂矿中都使用置换沉淀法从就地浸出和堆壘浸出的溶液中得到銅粉。

近代銅矿的总开采量中，有 20% 是由湿法处理低品位的氧化銅矿及共生矿而得到的。随着技术的發展和低品位矿藏的增多，湿法冶金的应用也日益显示出其重要性。

2. 酸法提銅的一般流程

酸法提銅的一般流程如圖 1 所示。

流程中的主要工序包括矿石的破碎、浸取、澄清淨化、洗滌及置换等。

矿石的破碎程度由銅矿的性質及技术經濟条件而定。破

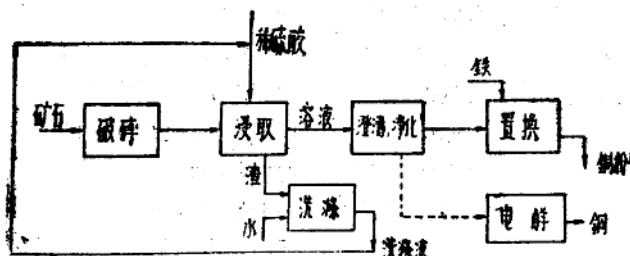


圖 1 酸法提銅的一般流程

碎好的矿石置于浸取槽中如以硫酸浸取，則加入稀硫酸溶液。一般在常溫常压下进行操作。在适当地攪拌的情况下，浸取完畢。把浸出液送入一澄清池中，以除去浮游在其中的矿粒。浸取法的矿渣进行洗滌（当为多級浸取时，則在歷經多級浸取后进行多級洗滌），洗滌液可送至浸取槽中。当采用电解沉积法以得純銅时，則浸取液尚需加以純制、淨化，使其中砷、鉄、錫等的含量降低到最低限度。当采用置换法以得粗銅粉时，則在所得硫酸銅溶液中加入海绵狀的鉄，其量应大于理論需要量，以补充由于殘存的硫酸而引起的消耗。置换所得的粗銅粉純度为60—90%，杂质多为矿粉及鉄屑置换后的廢液可以循环使用，即送回浸取槽中。

3. 酸法提銅的一般特性

为了掌握酸法提銅的技术，就需清楚地了解过程的特性。現就如下几个問題加以闡述。

1) 对矿石的要求 在提銅之前，应做好矿石的鑑定及准备工作。为了提出一个合理而有效的处理方案，应查清銅矿的儲量、成份等。

銅矿因所含脉石性質不同,而有酸性与碱性之分。所謂酸性銅矿乃是其中的二氧化硅含量高而碳酸鎂与鈣的含量低。这种銅矿适于酸法处理。当碳酸鎂和鈣的含量高时,在湿法冶煉方面可采用氨法处理。否則,用酸法处理时,酸的消耗量过大。矿石中銅化合物的特性如表1可示。

一般来講,氧化銅矿含銅量为3-5%时,可直接用火法熔煉或湿法浸出。当含銅量在1-2%以下时,因选矿困难,則必須用湿法处理,这不仅在技术上是可能的,而且在經濟上也是合理的,特別是在助熔剂、燃料缺乏或价值較貴时,更为适宜。

开采出来的矿石,在浸取前,应加以破碎,破碎后的矿粒大小系由矿相的分佈情况及技术經濟因素而定。例如,富矿时,可磨成細粉。目前,为了遍地开花、省略細碎起見,破碎到10毫米以下的矿塊即可。显然,这样便可省略細碎、研磨工序,这对节省人力、財力方面均有重大意义。

2) 溶剂之选择及化学反应 溶剂之选择依矿石特性及資源情况而定。一般来講,所用溶剂应具备如下条件:

①对矿石中的各种銅化合物具有較高的浸出率。

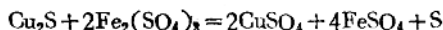
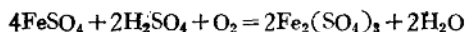
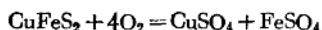
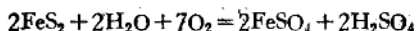
②浸取作用具有选择性,即在較高的浸出率下,溶剂与廢石不發生显著的作用,这就降低了溶剂的消耗量,且溶液易于淨化。

③价钱便宜,并尽可能使之再生以循环使用。

④易于洗滌,以提高銅的回收率和降低溶剂的消耗量。

現將工業上常用的溶剂及其化学反应介紹如下:

①水 水是最便宜、最便利的溶剂,但只限于浸出各种水溶性的銅。在就地浸取和堆壘浸取上也用水作溶剂,其反应如下:

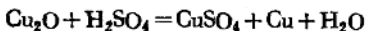
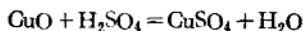
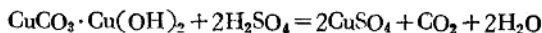


矿石中铜化合物的特性

表 1

矿 物	成 份	矿物中含铜 %	溶 解 度
蓝铜矿(石膏)	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3	易溶于酸
孔雀石	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.6	易溶于酸
矽孔雀石	$\text{Cu SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.1	溶于酸
黑铜矿	CuO	79.7	溶于酸
赤铜矿	Cu_2O	88.8	溶于酸及 Fe^{+++} 溶液
绿铜矿	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$	57.9	溶于 HCl
水胆矾	$\text{Cu SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2	溶于酸
自然铜	Cu	99.9	溶于酸, NH_3 及 Fe^{+++} 溶液
辉铜矿	Cu_2S	79.8	溶于酸及 Fe^{+++} 溶液
铜蓝	Cu S	66.4	溶于酸及 Fe^{+++} 溶液
斑铜矿	Cu_5FeS_4	63.3	部分溶于酸 及 Fe^{+++} 溶液
黄铜矿	CuFeS_2	34.6	部分溶于酸 及 Fe^{+++} 溶液

②稀硫酸 对酸性的氧化铜矿来讲(一般 SiO_2 含量在 60% 以上, 铜的含量不限), 稀硫酸是一种有效而经济的溶剂。对各种铜化合物的反应如下:





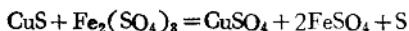
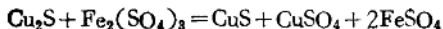
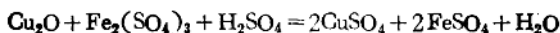
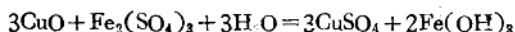
③亞硫酸溶液 亞硫酸能很好地溶解銅的氧化物。當有氧存在時，亦能溶解金屬態的銅。反應後，所形成的亞硫酸銅是不穩定的，易于分解（形成為亞硫酸銅、亞硫酸亞銅和硫酸銅的混合物），且不易在水中溶解，而可溶于亞硫酸中。顯然，表面看來，這個過程很方便、簡單和經濟，在實際中，可遇到如下一些困難：

甲．如何從含 SO_2 較低的气体中制成較濃的亞硫酸溶液。

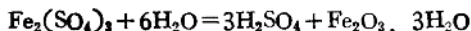
乙．浸取完畢後，在浸取液與殘渣分離之前，亞硫酸銅就已分解而沉淀，以致分離困難。

丙．所得浸取液含銅較低。

④ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 FeCl_3 溶液 含有 Fe^{3+} 的溶液是銅化合物的好溶剂。浸取時，主要反應如下：



由此可見，含 Fe^{3+} 的溶剂性能比硫酸好，但是，在中性溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 會強烈地水解，反應如下：



因而在實際應用上，常採用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液進行浸取。應當指出，含有 Fe^{3+} 的溶剂具有腐蝕性，但在 70°C 以下，對鋼鐵的腐蝕並不太顯著。

一般認為，混合浸取液非常適用於低品位的硫化礦或混

合矿。

FeCl_3 溶液的性能与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 相近。

⑤食醋一般的食醋含醋酸 1—5% 左右。食醋之所以能浸取铜矿是借醋酸的作用，其浸取反应与硫酸一样。

采用食醋作铜矿溶剂的优点在于能遍地开花；特别是在农业大跃进的基础上，此法不受原料的限制，而且腐蚀及危害性很小，比用硫酸安全。

采用食醋的缺点是，食醋的生产周期长、浸取铜矿的速度慢、耗用量很大，以北京食醋含酸 2.86% 为例，提取一吨铜需 66.5 吨醋。此外，由于酸的含量低，所得溶液的铜含量亦低，置换时困难较大。

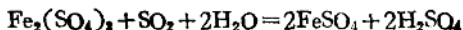
3) 溶剂的来源

①稀硫酸 制造硫酸必须拥有含硫的资源。通常为黄铁矿、黄铜矿、石膏、芒硝以及有色金属冶炼厂的废气等。燃烧含硫矿物所得的 SO_2 气体需经氧化成为 SO_3 后，方能制成硫酸。以土法做硫酸的现实情况看来，采用化工部所推荐的塔式法为宜。不过需用氧化氮，且其消耗量较大，因而就必须具有硝石等资源。

某些地方藏有硫酸高铁资源时，可在 500°C — 600°C 温度下，进行干溜，亦可得到硫酸（俗称绿矾油）。

根据文献资料，可用硫酸高铁溶液吸收 SO_2 ，而制取硫酸。过程的大致步骤如下：

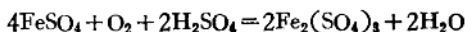
第一步，用硫酸高铁溶液吸收 SO_2 ：



第二步，是用所得的稀硫酸混合液浸取铜矿。

第三步，用铁置换浸取溶液中的铜。

第四步，是硫酸铁的再生。反应如下：



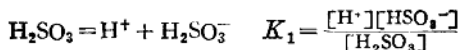
因为純 FeSO_4 溶液不易被空气氧化，而在酸性溶液中，特别是在 Cu^{++} 的催化作用下，比较容易氧化而再生。这样一来，系统的本身便构成了一个循环，在 SO_2 气体经常供应下可正常連續操作。从实质上看来， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 起到了一种触媒的作用。

此外，金属加工厂的廢硫酸洗液及有机物化工厂的廢硫酸、鹽酸溶液皆可用来浸取銅矿。

一般說来，硫酸是一种有效的溶剂，价值較廉，来源較易，应用頗为广泛。

②亞硫酸溶液 一般說来， SO_2 在水中的溶解度并不大，当用水吸收含 4—8% SO_2 气体时，仍是可以的。一般含 SO_2 气体体系来源于黃鉄矿的燃矿爐气、鋅矿及其煅燒爐气等。

SO_2 被水吸收时，反应过程如下：



吸收时，亞硫酸液面上的 SO_2 分压与溶液濃度的关系可近似地用亨利定律表示如下：

$$C = H \cdot P + \sqrt{K_1 \cdot H \cdot P}$$

式中 C —— SO_2 在水中的濃度(克/100克 H_2O)

P —— SO_2 在气相中的分压(毫米、水銀柱)。

H ——亨利系数。

現以一具体数据來說明 SO_2 收吸的情况。处理的气体量 为 $1500 [\text{米}^3/\text{小时}]$ 的含 10% (容积) SO_2 的气体。 SO_2 的回收 率为 95% 。当温度为 50°C ，压力为 1 绝对大气压。原料气 体为水汽所飽和。

計算出所需的吸收表面积为 $3680 [\text{米}^2]$ 。假如选用直径 为 50 毫米的填圈，填圈的比表面积为 $110 \text{米}^2/\text{米}^3$ ，空塔速 度为 0.15 米/秒，則吸收塔徑为 1.88 米，填充高度为 11.8 米 (所得 SO_2 溶液浓度为 0.375%)。

吸收可在串联的吸收塔組中进行，水由塔頂噴下，与气 体作逆向流动。

無疑，在制造硫酸困难的情况下，采用 SO_2 溶液浸取銅 矿是具有很大意义的。但是，我們感觉在采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 軟錳矿作触媒的情况下，用水吸收 SO_2 以生成 H_2SO_4 的方法 具有無可比拟的优越性。

③食醋 食醋可由各种含淀粉的物質酸酵、釀造而得。 原料可用高粱、白薯、野菜以及某些野生植物等。

关于制醋工艺問題，由于我国各地积有丰富經驗，故在 此不再贅述。不过，当用作銅矿的浸取溶剂时，最好注意如 下几点。

i. 醋的浓度問題，希望能改变現在醋浸取的过程。用多 次逆流浸取代替單缸式浸取以提高含酸量。

ii. 因为不是食用，故可不考虑其它一些問題，而尽力縮 短生产周期。

iii. 醋化到一定程度而須杀死醋母菌时，可不用食鹽， 而适量地加入硫酸銅溶液等。

vi. 儘可能扩大釀醋原料的来源。

4) 安全防护

現提出几点注意事項:

① 選擇硫酸厂址时, 除了考虑生产上方便之外, 尚須注意如何减少其对农业上的危害性, 因为尾气中的 SO_2 有害于农作物。

② 制造硫酸、亞硫酸以及浸取操作时, 应注意人身保护。如眼睛、手等須戴上防护设备。此外, 应設有水缸等, 以便偶然性事故发生时, 可立刻用水冲洗。

③ 凡含銅溶液皆有毒。因此在飲食方面应特別注意。

④ 排除污水时, 若污水为酸性, 則应加入石灰以中和, 以防止侵害土壤。

二、實驗室試驗結果

实验的目的是为了在实际中摸清酸法浸取的特性, 为扩大生产提供参考性的数据。我們实验所用矿样为河北平谷銅矿的矿石, 这种矿石中含銅量約为 2.25%, 成份以孔雀石为主, 脉石中含 17% $\text{CaO} + \text{MgO}$ 。严格說来, 这种矿石并不太适合于酸法浸取, 因为耗酸量較多。

1. 硫酸浸取

1) 時間效应 由圖 1 可看出, 在室溫下, 所用稀硫酸濃度为 2.5—10%; 当处理平均直徑为 4.5 毫米的塊矿时, 銅的浸取率可达 80—97%。

开始浸取时, 反应进行得很快; 浸取 16 小时后, 浸取

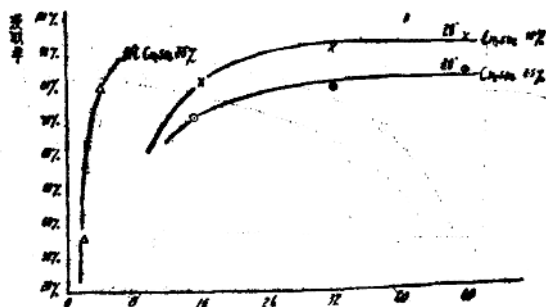


圖 2 時間——浸取率曲線
顆粒直徑—4.5 毫米；固液比—1:5

率即达 70%。然后，便緩慢下来，以致在 32 小时后，虽然浸取時間增加很多，但被浸出的銅的增加量并不大。这就意味着聚集在表面及节理面上的銅化合物最初作用很快，后来由于廢石的外壳以及生成的 CaSO_4 、 MgSO_4 复盖物而阻碍了浸取反应。

2) 攪拌 浸取过程中加以攪拌时，則反应較快，这是由于在攪拌时，矿粒間發生机械碰撞，而起到了破碎作用，因而可使复盖在顆粒表面的 CaSO_4 、 MgSO_4 得以脫落。此外，塊強烈的攪拌可使液膜的扩散阻力降低到最低限度。但是，当用塊矿时，用人工間歇地攪拌即可，这样可节省劳动力。

3) 硫酸濃度 当酸濃度在 3% 以下时，浸取速度与酸的濃度成正比例地增加。当濃度高于 3% 时，浸取速度的增長情况已趋于緩慢(見圖 3)。这表明，所用的酸濃度过高时，并没有什么絕對优势。从实际应用上看，濃度高則酸耗大，腐蝕厉害。一般，濃度以 4—8% 为宜。

4) 矿石大小(見圖 4) 在經常性的攪拌下，浸取的速度