

细菌炼铜

甘肃省革命委员会科学技术管理局编

甘肃人民出版社

细 菌 炼 铜

甘肃省革命委员会科学技术管理局编

甘肃人民出版社出版

甘肃省新华书店发行 天水新华印刷厂印刷

1972年6月第1版 1972年6月第1次印刷

书号：15096·9 定价：0.14元

前 言

为了执行伟大领袖毛主席关于“**开发矿业**”的指示，大力贯彻土洋并举，大、中、小并举等一系列“两条腿”走路的方针，尽量采用新技术，把铜及其它金属从贫矿、废矿和小而分散的富矿中提取出来，以适应战备和社会主义建设的需要，就成为急待解决的问题。

铜过去都是用火法冶炼的，要经过采矿、选矿和入炉冶炼等过程。因此投资高，设备和操作较复杂，且不适于贫矿、小矿的开采和冶炼。

细菌炼铜是水法冶金中的一项新技术。它主要是利用某些细菌在生命活动过程中所产生的代谢产物作为氧化剂，把铜从矿石中浸提出来。此法对次生硫化矿和氧化矿（如辉铜矿、黑铜矿、赤铜矿等）效果很好，浸取率达70—80%。它具有投资少、建设快、成本低、操作简便等优点，且规模可大可小，是发展地方有色冶金工业的新途径。

近年来，细菌炼铜在我国发展很快。我局组织

了国家地震局兰州地震大队微生物组的科研人员，深入生产实践中，和工人同志一起进行了大量的试验，获得初步成功。为了迅速发展我省的炼铜事业，印明善、何云陔、马秀贞等同志结合自己在工作实践中的体会，参考有关单位的先进经验，编了这本小册子，供各地参考。由于水平有限，加之时间仓促，如有不妥之处，希读者批评指正。

甘肃省革命委员会科学技术管理局

1972年5月

目 录

一、细菌炼铜发展历史简介.....	(1)
二、细菌炼铜的特点.....	(3)
三、细菌是怎样炼铜的.....	(7)
四、细菌炼铜的一般工艺流程.....	(12)
五、如何熟悉掌握培养炼铜的细菌.....	(14)
1.有哪几种炼铜的细菌.....	(14)
2.细菌的分离.....	(16)
3.细菌的培养.....	(20)
4.其它.....	(25)
六、渗滤浸出.....	(28)
七、置换海绵铜.....	(32)
八、土法细菌炼铜的几种小型工厂的 简单介绍.....	(38)
九、存在的问题.....	(47)

一、细菌炼铜发展历史简介

细菌炼铜实际上是在水法冶金的基础上发展起来的一项新技术。很早以前，人们便在生产实践中应用矿水堆浸矿石，回收铜等金属，或从含铜的酸性矿水中直接用铁置换沉淀铜。现在看来，天然堆浸实质上就是一种细菌堆浸，因为当时还不知道细菌在溶浸矿石中的金属时所起的作用罢了。

水法冶金的技术起源于我国。自宋初（公元1000年左右）以来，胆水浸铜法就在生产上应用。这个方法就是把铁放在胆矾（硫酸铜）的溶液中，使胆矾中的铜离子被金属取代而成为单质铜沉淀下来的一种炼铜方法。而所谓胆水，就是由细菌作用铜矿石而产生的硫酸铜溶液。

国外是在1670年才由西班牙的里奥、廷托开始从矿山流出的水中回收铜。因为水法冶金具有许多优越性，因此以后又被美国、墨西哥、秘鲁、葡萄牙等国家所采用，以天然堆浸的方式回收各种有用金属，然而人们还不知道其原因何在。直到1947年以后，美国的柯尔麦和坦普尔等许多人才先后在煤矿和铜矿的酸性矿水中发现和分离出了数种天然细菌，并从水法冶金这一角度出发进行了研究，逐渐认识到细菌在矿床金属转化中所起的作用。在此基础上提出了细菌炼铜的新技术。

近十年来，细菌炼铜发展很快，估计目前世界采用细菌溶浸法炼铜的每年粗铜总产量约在32万吨左右，而且现在正

在进一步进行提高细菌炼铜工艺流程的研究。

我国近年来也开始了这方面的研究，无产阶级文化大革命，大大加速了我国细菌炼铜工作的进展。我国工人阶级、革命干部和科学技术人员，遵照伟大领袖毛主席关于“**中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平**”的教导，先后在湖南某铜矿、安徽铜管山铜矿、甘肃金塔白山堂铜矿和庄浪铜矿等矿山试验细菌炼铜并投入生产。这是毛主席的无产阶级革命路线的伟大胜利。

二、细菌炼铜的特点

为了掌握细菌炼铜的新技术，就必须清楚地了解它的特点，以使我们的思想更好地符合于客观实际。

1. 对矿石的要求：在炼铜之前，应做好矿石的鉴定及准备工作。为了提出一个合理而有效的处理方案，事先应查清铜矿的成份、品位及储量等。

铜矿因所含脉石的性质不同，而有酸性与碱性之分。所谓酸性铜矿，就是其中的二氧化硅含量高（60%以上），而镁、钙和铝等的含量低。这种铜矿适合于用来进行细菌炼铜。如铜矿所含的钙、镁和铝等的含量超过4—5%以上时，称为碱性铜矿。因为中和它们时，酸的消耗量过大，不宜用细菌炼铜来处理，可采用氨法处理。

2. 矿石中各种铜化合物的特性如下表所示：

矿 物	成 份	矿物中含铜%	溶 解 度
兰铜矿(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
硅孔雀石	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	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

矿 物	成 份	矿物中 含铜%	溶 解 度
绿 铜 矿	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$	57.9	溶于HCl
水 胆 矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	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 兰	CuS	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

一般从冶炼角度来说，氧化铜矿含铜量为3—5%时，可直接用火法熔炼或水法浸取。当含铜量在1—2%以下时，因选矿困难，则必须用水法处理。但我们知道，在选矿过程中对原生矿的选矿回收率达70%左右，而对氧化矿，选矿的回收率仅达30—40%。因为选矿困难，所以根据上表所述，采用水法处理，这不仅在技术上是可能的，而且在经济上也是合算的。何况我国现在普遍发现有氧化铜矿（特别是低品位的）和混合矿，并且也发现少量的自然铜矿。据一般地质了解：大矿多属原生矿，小矿多数是氧化铜矿和混合铜矿（次生硫化铜和氧化铜的混合矿物），这就最适宜用细菌方法进行冶炼，有利于发展地方有色冶金工业。

3. 细菌炼铜效果较好的几种铜矿石的识别：自然界含有铜的矿物虽有100多种，但具有工业价值、可以提炼铜的主要矿石只有几种。细菌炼铜除对黄铜矿、黝铜矿等效果不大理想外，对下列七种次生硫化矿和氧化铜矿石具有良好的

浸取效果。

(1) **辉铜矿** (Cu_2S)：是铜与硫的化合物中的一种重要的炼铜矿石。铜的含量几乎占矿物重量的78.83%，是含铜最高的硫化铜矿物。其颜色多是烟灰色，有金属光泽。由于长期暴露在空气中就变成黑色，没有光泽，表面往往有一层兰色薄膜。它在毛瓷板上划出来的线条或矿物粉末是深灰色的。矿石不硬，用小刀可以刻动，刻划处有光亮的痕迹。用锤子打碎后，它的断裂口就象河滩上的贝壳一样的形状。用火烧有硫磺气味，并有翠绿色的火焰。

(2) **铜兰** (CuS)：是铜的硫化物中的一种。表面看来是一种深兰色带孔隙的硬土块，样子有点像煤炉渣，有时呈颗粒致密的块状，一般都是暗淡无光的。滴水湿后，色变深，微带红色，干后颜色又恢复原色。很软，指甲就能刻动，条痕呈灰黑色，性脆。

(3) **斑铜矿** ($\text{CuS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$)：是一种铜的硫化物。含铜量较大，约占矿物的63.3%。一般多呈块状或星点状的，在它的新鲜断裂面上是光亮的古铜红色。但在空气中暴露久后，表面都复上一层紫色、兰色或灰绿色混杂的斑状锈色。硬度不大，小刀可以刻划，在瓷碗底上划出的条痕呈灰黑色，有金属光泽。如果只看其鲜明的锈色，可能误认为铜兰，以刀刻之，即露本色。它常与黄铜矿、辉铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、兰铜矿、孔雀石等伴生在一起。

(4) **赤铜矿** (Cu_2O)：是一种较好的炼铜矿石原料，颜色是与红砖差不多，呈深浅不同的红色，但有时也有黑色或铅灰色的。硬度不大，小刀可以刻动，在毛瓷板上划出的条痕呈红棕色或带褐的红色。（褐铁矿的条痕是褐色

的) 矿石的形状常见的是粒状和块状。它常与自然铜、兰铜矿、孔雀石等伴生在一起。如果把它的粉末丢在火中烧一下, 即生绿色火焰。用小钳夹住矿石在酒精灯上烧时, 火焰呈翠绿色, 若以盐酸把矿石滴湿后烧之, 能把火焰染成美丽的浅兰色。

(5) **孔雀石** ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) : 颜色像绿孔雀的羽毛一样, 鲜绿色和翠绿色, 有时呈暗绿色。带有玻璃或蚕丝一样的光泽。放射状或贝壳状构造是它的特征, 但经常呈片状, 葡萄状, 同心园状或薄膜状等。硬度不大, 小刀可以划动, 条痕呈淡绿色, 把它放在火中烧时, 即现青绿色的火焰。它与兰铜矿紧密伴生。

(6) **兰铜矿** ($2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) : 它是一种天兰色的可爱的矿物, 有时颜色略深, 呈暗兰色。一般都成片状或薄膜状。没有耀眼的光泽, 硬度不大, 用小刀可以刻动, 条痕呈淡兰色, 与孔雀石紧密共生。所以如把孔雀石或兰铜矿滴上盐酸会起泡。把它们放在盐酸里, 溶液会成为绿色, 再加入铵水, 溶液变成兰色。它们二者是铜矿氧化带的一种矿物, 常附着于多种岩石或铜矿的表面, 是探寻铜矿的重要线索。

(7) **自然铜** (Cu) : 它有延展性, 有金属光泽, 形状多为树枝状和不甚规则的块状、片状及铜粒聚集状产出。一般是铜红颜色, 但由于在空气中放久受氧化作用, 表面多呈绿色、兰色或绿黑色。硬度低, 用铜钱就能刻动, 条痕与颜色差不多。它常发现于其它铜矿的氧化带中, 受氧化作用就渐变为赤铜矿。

三、细菌是怎样炼铜的

1. 细菌炼铜是在水法冶金基础上发展起来的新技术。在谈这个问题时，必须首先了解水法所用的浸矿剂的选择条件。

(1) 对矿石中的各种铜化合物具有较高的浸出率。

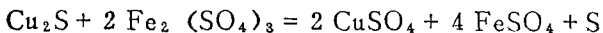
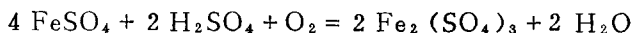
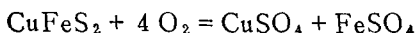
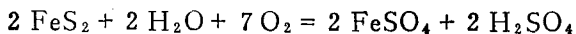
(2) 浸取作用具有选择性，即在较高的浸出率下，溶剂与废石不发生显著的作用，以使溶剂的消耗量减少。此外，还要使溶液易于净化。

(3) 价钱便宜，并能再生循环使用。

(4) 易于洗涤，以提高铜的回收率及降低溶剂的消耗量。

2. 几种比较理想的适合于处理酸性矿石的水法浸矿剂：

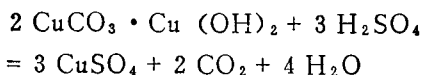
(1) 水：水是最便宜、最便利的溶剂，但只限于浸出各种水溶性的铜。在就地浸取和堆叠浸取上也可用水作溶剂，其反应如下：



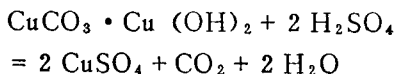
(2) 稀硫酸：对酸性的氧化铜来讲，稀硫酸是一种有效而经济的溶剂。对各种铜化合物的反应如下：

兰铜矿 $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 在稀硫酸 (1—5%) 溶

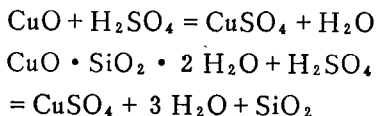
液中很易溶解



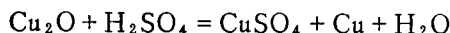
孔雀石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 亦易溶于稀硫酸中



黑铜矿 CuO 属于最易溶解于硫酸的铜化合物



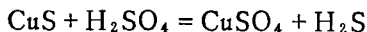
赤铜矿 Cu_2O 与硫酸作用仅有一半的铜被溶解



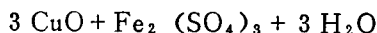
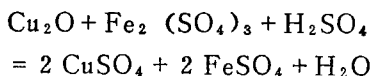
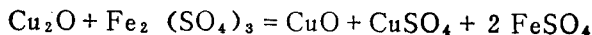
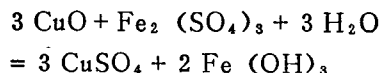
当有空气存在时，析出的金属亦能全部溶于硫酸溶液中

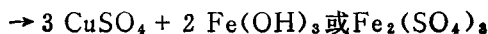


铜兰 CuS 在 35°C 时可溶于 $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 中，但速度仅达硫酸铁溶液中的 $1/2$ 。



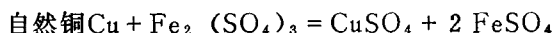
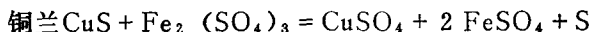
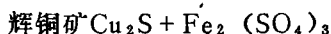
(3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 含有 Fe^{+++} 的溶液是铜化合物的良好溶剂，浸取时，主要反应如下：



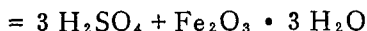
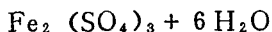


进一步溶解于溶液中

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对氧化铜矿物仅仅是起着酸解作用，随着溶浸反应的进行，游离的酸(SO_4^{2-})与Cu结合，导致pH上升，pH上升又促使它水解，如此直至与游离氧化铜完全化合为止，反应至此才平衡。



从上面三者比较可见，含 Fe^{+++} 的溶剂性能比硫酸好，但是在中性溶液中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 会强烈地水解，反应如下：

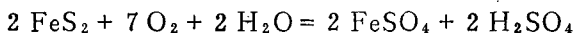


因而在实际应用上，常采用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合液进行浸取。应当指出，含有 Fe^{+++} 的溶剂具有腐蚀性，但在70%以下，对钢铁的腐蚀并不太显著。一般认为，混合浸取液非常适用于低品位的硫化矿或混合矿。例如，使用1% H_2SO_4 的硫酸高铁浓溶液，浸取效果可与10% H_2SO_4 浸取液相比拟。而且铜矿石中的氧化铜及孔雀石可顺利地混合液浸出，硫化矿也是如此。可是硫酸亚铁在酸性条件下，一般的化学作用却很难把其氧化为硫酸高铁。为此世界各国的冶金有关部门从水法冶金的角度进行了大量的研究，

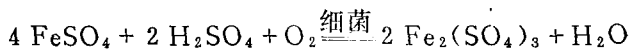
终于在铜矿含硫酸铜很高的酸性坑道水中发现了数种能使亚铁氧化为高铁、硫氧化为硫酸的细菌。这些细菌为了维持其生命活动取得能源，起着一种生物催化剂的作用，在酸性条件下，很快地把硫酸亚铁氧化成为硫酸高铁，其氧化速度比自然氧化快112—120倍。并在此基础上也逐渐弄清楚了它们能炼铜的道理，目前初步有下述两种说法：

①细菌的间接作用

我们知道金属硫化矿石中所含的黄铁矿，在有氧和水的存在情况下，能慢慢地氧化为硫酸亚铁和硫酸，其反应式为：



氧化铁细菌在有氧和硫酸的存在下，起着一种生物催化剂的作用，把 FeSO_4 氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

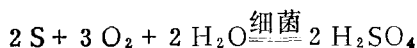


硫酸高铁与矿石作用形成硫酸铜，硫酸亚铁和硫。如以辉铜矿为例，其反应式为：



在此过程中硫酸亚铁又被细菌氧化为硫酸高铁，如此循环不已。

另一方面所释放出来的硫（在有氧和水的存在下）又被细菌氧化为硫酸。其反应式为：



因此含有水、细菌、硫酸高铁和硫酸的混合液是水法冶金中一种最好的浸矿剂，它不但具有前面所说的水、硫酸和硫酸高铁三种浸矿剂的混合液的优点，而且在应用这些浸矿

剂把铜矿石中的铜以硫酸铜的形式浸取出来的过程中，硫酸高铁被还原成硫酸亚铁，这时溶浸剂中的细菌在适宜的条件下又把亚铁氧化为高铁，使其再生后，又用来浸取矿石。这样细菌在这个过程中就起到了循环再生硫酸高铁和硫酸的间接催化作用。

②细菌的直接作用

在硫化矿床的酸性水中生活的氧化铁硫杆菌等细菌，能把硫化矿石中的铁氧化为硫酸高铁，硫氧化为硫酸，以便取得它们在生命活动期间所需的能源。因而在此过程中，也就破坏了矿石的晶格，使铜及其它金属转变成硫酸盐形式进入溶液中。但此作用缓慢，所需的时间较长。

根据实验室试验结果表明：这类细菌对黄铁矿中所含的铁和硫的氧化作用较快，例如：每24小时，就能把溶液中所含的1.2%黄铁矿中的铁转变为高铁。在露天堆叠矿石堆进行渗滤浸出时，因其中含有黄铁矿，只需加含细菌的浸矿剂就行了。但如果在室内进行池浸，则必须在酸性条件下，加入亚铁作为能源，使它们起生物催化作用，以便迅速地将亚铁氧化为硫酸高铁，进行繁殖生长。

此后，细菌炼铜作为水法冶金的一种新技术，受到了世界各国矿业冶金部门的重视，研究颇多，进展迅速。其主要优点在于：

设备简单，土法就可以搞。

成本低廉，浸取过矿石的溶液可以反复再生，循环使用。

操作简便，便于推广，短期可以学会，便于大搞群众运动，适合于战备需要。

大量节约煤电。

四、细菌炼铜的一般工艺流程

细菌炼铜的工艺流程,根据来料的不同,可以是多种多样的。但欲达成功,就必须注意下面五方面的因素:

1.被渗滤浸出的矿石,应含有最低量的耗酸脉石或碱性矿物。

2.含铜矿物必须能被浸矿剂所浸透。

3.充满矿石颗粒之间的溶液,其浓度(含铜量)必须低,以促使位于矿物内部空隙中的浓度高的溶液的扩散。

4.矿石颗粒表面应该经常地交替湿润和干燥。这样一来,既增加了与空气的接触,加速细菌的氧化作用;又有利于通过毛细管现象,把含铜的溶液从矿石颗粒内的空隙中带出。

5.浸矿剂的酸度,应调节到既使铁在其中溶解得最少,又能得到最多的铜为宜。

根据下图所示,细菌炼铜的主要生产工序包括:

(1)矿石的破碎:其破碎程度由铜矿的性质及技术经济条件而定。

(2)渗滤浸出:通常在常温常压下进行操作。

(3)浸出液进行澄清净化以除去浮游在其中的矿粒。

(4)置换海绵铜:用废铁屑从含铜浸出液中置换回收海绵铜。

(5)细菌培养再生硫酸高铁溶浸剂,以便往返循环使