

冶金工业部选矿研究院 編著

硫化銅矿的 簡易硫酸化焙燒和水冶

冶金工业出版社

TF811

TF 811
21

硫化銅矿的 簡易硫酸化焙烧和水冶

冶金工业部选矿研究院 編著



冶金工业出版社

硫化銅矿的

簡易硫酸化焙烧和水冶

冶金工业部选矿研究院 編著

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华書店发行

—— * ——

1959年11月第一版

1959年11月北京第一次印刷

印数 1,020 册

开本787×1092 • 1/32 • 24,000字 • 印张 $1\frac{10}{32}$ •

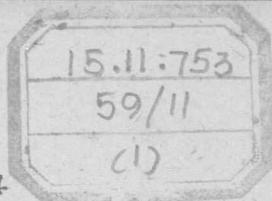
—— * ——

統一書号15062 • 1911 定价 0.18 元

本書介紹的是用簡易硫酸化焙燒（或用氯化焙燒）與水浸（或用微酸浸）處理硫化銅礦與精礦的方法。這種方法特別適于處理含硫較高的質硫化礦。方法的主要特點是設備簡單，對溶劑要求低，原料綜合利用較好，成本也較低。

書中介紹了從小型試驗到建廠生產的各階段情況。由於用的幾乎全部是土設備，占用勞動力仍較多，回收率仍不夠理想，還有待於實行局部機械化，研究更合理的技术操作條件，以便進一步提高金屬回收率，降低成本。

本書供各地土法煉銅的工作人員與技術幹部參考。



目 录

前言	1
第一章 硫酸化焙烧及氯化焙烧的基本原理	2
一 硫酸化焙烧的基本原理	2
二 氯化焙烧的基本原理	3
第二章 醴陵官庄硫化铜矿的小型试验	6
一 官庄铜矿的概况	6
二 处理官庄硫化铜矿及精矿的流程	6
三 小型试验采用的设备	8
四 试验方法	11
五 硫酸化焙烧试验	11
六 氯化焙烧试验	15
七 浸出条件试验	17
八 置换条件试验	20
第三章 低品位硫化铜矿及铜精矿湿法冶金工业生产试验	24
一 生产流程及试验设备	24
二 硫化铜精矿的硫酸化焙烧	25
三 硫化铜原矿的氯化焙烧	27
四 硫化铜精矿的氯化焙烧	29
五 浸出	29
六 置换	30
七 海绵铜的熔炼	33
八 硫酸亚铁(绿矾)的制造	33
第四章 建厂投资及产品成本计算	34
一 建厂投资计算	34
二 生产成本计算	35
第五章 存在的问题和改进意见	36
第六章 结论	37

前 言

随着国民经济的飞跃发展，国家对于钢铁铜铝的需要日益增加。同国民经济其它各部门一样，我国炼铜工业也要在去年大跃进的基础上继续跃进在完成铜的任务上要继续贯彻党规定的洋土并举，大中小相结合的正确方针。

土法火法炼铜已经取得了一定的成绩，但由于冶炼回收率不高（一般难以超过70%），难于合理的处理低品位的矿石，冶炼成本高，燃料消耗大，以致在普遍推广时受到一定的限制。

湿法炼铜在国内虽是一项新的技术，但因其有许多独特的优点，从大跃进以来已开始逐步推广。这里我们介绍的只是湿法炼铜方法中的一个，它的优点是建设快、投资省，设备简单，可就地取材，在动力缺乏的条件下也能建厂，操作简单并易于掌握，劳动强度较小，又能节省昂贵而供应紧张的焦炭燃料和各种熔剂，特别是它可以处理低品位的矿石，并能获得高的回收率。但以往介绍的各种湿法炼铜方法一般都需要消耗大量的溶剂，这一方面使生产成本提高，另一方面在溶剂供应困难的地区不能顺利地推广。为此我们在尽量少用溶剂及不用溶剂的要求下采用了硫酸化焙烧及氯化焙烧的方法来处理低品位的硫化铜矿或精矿，这样就大大降低了生产成本，并且为在各地搞小土群土法炼铜创造了有利条件。

本书是介绍本院与科学院、长沙矿冶研究所、长沙有色冶金设计院共同在湖南官庄铜矿采用硫酸化和氯化焙烧进行的试验及建设湿法炼铜厂的生产情况。

第一章 硫酸化焙烧及氯化

焙烧的基本原理

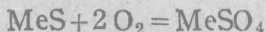
由于硫化铜矿，特别是含黄铜矿的硫化矿，一般不易受普通的工业溶剂的作用，需要预先加以焙烧以便浸出。

在湿法炼铜中有实际工业应用价值的主要是氧化焙烧，硫酸化焙烧和氯化焙烧。

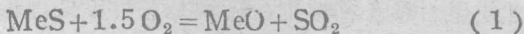
以下扼要的阐明硫酸化焙烧及氯化焙烧的基本原理。

一、硫酸化焙烧的基本原理

硫酸化焙烧的目的是使被提取的金属转变为可溶性的硫酸盐，用反应式表示即为：



焙烧时硫酸盐的形成系按下列反应进行：



第一反应是不可逆的，第二反应中 $K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}$

即

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_p}}$$

在第三个反应中硫酸盐离解压力 $P'_{\text{SO}_3} = K_p$

所以当炉气中 SO_3 的分压 P_{SO_3} 大于硫酸盐的离解压力

P'_{SO_3} (亦即是 $P_{\text{SO}_2} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{K_P}} > P'_{\text{SO}_3}$) 便生成硫酸盐。

为此硫酸化焙烧的基本条件是：

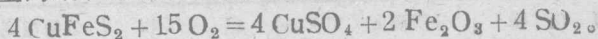
1. 温度須有限制，否則随着温度的升高，硫酸盐离解压力增大，当該硫酸盐的离解压大于气相中 SO_2 分压时，就发生分解而生成氧化物。

2. 焙烧爐气中須有較高的 SO_3 及 SO_2 浓度，为此爐内通风須有限制，不能有大量过剩空气，以免冲淡爐气中 SO_3 和 SO_2 的浓度。

3. 焙烧料与气体須有充分的接触，为此在焙烧时須要攪动，且爐料在爐中的焙烧時間要长一些。

在各种金属所生成的硫酸盐中最不稳定的是硫酸鉄，其在空气中 $480 \sim 500^\circ\text{C}$ 便发生显著的分解，而硫酸銅則在 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 时才开始分解，因此我們采用的硫酸化焙烧温度不能过高，約 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

采用硫酸化焙烧是因为此方法处理硫化銅矿可使銅轉化为可溶性的硫酸銅，而鉄却生成不溶性的氧化鉄，从而在下一步的浸出过程中，浸出了銅而使鉄残留于浸出渣中，对黄銅矿类型的銅矿來說，其主要反应如下：



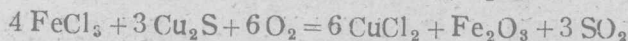
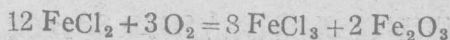
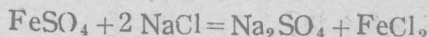
二、氯化焙烧的基本原理

氯化焙烧的目的是在于使硫化矿中的銅轉变为易溶于水或易溶于稀酸性溶液的銅化合物。氯化焙烧一般均采用氯化鈉为氯化剂。

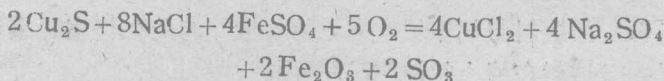
目前对氯化焙烧的化学作用尙未有詳細的研究，但可以

推测到硫化矿在氧化气氛下焙烧时最初生成各种硫酸盐，各种硫酸盐由于温度的提高解析出硫酞，硫酞与氯化钠作用放出氯，氯又与铜化合物作用而生成可溶性的氯化铜。

在氧化过程中最初生成各种硫酸盐，而其中铁的硫酸盐是最不稳定的，在焙烧时铁离子产生以下反应：



总的反应是：



由此可见在氯化焙烧中铁离子从氯化钠中夺取了氯离子，而后再输给铜，生成了可溶性的 CuCl_2 ，它在整个反应中起着媒介的作用。

但由于氯化焙烧是在有充足空气的气氛下进行的，这样就可能产生以下的分解反应：

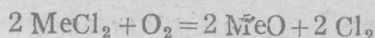


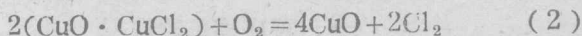
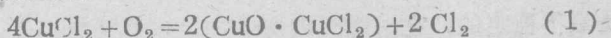
表 1

各种氯化物的分解温度

氯化物	分解温度 (°C)	氯化物	分解温度 (°C)
AgCl	981	MgCl_2	480
AlCl_3	420	ZnCl_2	562
CaCl_2	640	PbCl_2	450
CuCl_2	460	NiCl_2	431
CoCl_2	410	FeCl_3	395
KCl	949	MnCl_2	310
NaCl	910		

从上表可見氯化鉄的分解溫度比氯化銅低，这样焙燒結果就有可能使鉄成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ，銅生成氯化銅。

当溫度高于 450°C 时銅也开始分解，氯化銅的分解作用分两个阶段进行：



(1), (2) 反应的平衡常数是：
$$K = \frac{P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{O}_2}}$$

所以在焙燒过程中氯气的浓度对作用有很大关系，因为浓度大可阻止分解反应的向右进行。

为此焙燒过程中对焙燒結果有最大影响的是氯化剂（氯化鈉）的加入量，爐料中的含硫量及焙燒溫度。

氯化焙燒中对爐料中的含硫量一般采用是矿石中每有一单位重量的銅必須有不少于 1~2 单位重量的硫。矿石中含硫过多会促成爐床溫度的过高，从而造成了 CuCl_2 的分解。

焙燒溫度保持在 400°C 以下，則水溶銅的产出率很大。但实际上一般都采用 $500\sim 550^\circ\text{C}$ ，虽然这样焙燒結果生成相当多的不溶于水的銅化合物，水浸后还必須在稀酸中进行浸出，这样爐子的生产能力可以提高。此外尚可用焙燒所得之气体制造硫酸。

氯化剂（一般采用 NaCl ）的用量依物料的成分（含硫量，金屬量和碱性脉石含量），矿石的磨碎程度以及矿物与氯化剂的混合程度而定。矿石中含硫及金屬愈高，則所用氯化鈉也愈多，一般氯化鈉的消耗量需矿石重量的 7~15%。

第二章 醴陵官庄硫化銅矿的小型試驗

一、官庄銅矿的概况

1. 一般情况 官庄銅矿位于醴陵县官庄水庫附近，不通火車，只有通往醴陵县的公路，距醴陵35~40公里，运输大部靠人挑，目前沒有电力，等水庫建成后始能供电。这是一个新的矿山，矿石为黃銅矿，平均品位为含Cu 0.8%左右，58年以来該矿在选矿和火冶方面作了很多工作，中南矿冶学院在此进行了較长时间的重选和粒浮的选矿試驗，由于矿石性質的限制精矿品位只能达到3%左右，回收率仅20%左右。此外該矿又利用土爐子、木柴、木炭熔炼这部分精矿(3%±Cu)，結果产出5%的冰銅和含Cu90±%的粗銅，該矿在土法选矿及火冶方面存在很大的困难，从而使其无法繼續經營。

2. 官庄原矿的性質 其原矿化学成分如下：

Cu	0.85%
Fe	9.98%
S	6~9%
SiO ₂	66.82
CaO	2.43%

矿石粒度于10目时焙烧矿比重为1.25。

二、处理官庄硫化銅矿及精矿的流程

处理官庄硫化銅矿及精矿的流程如图1所示。

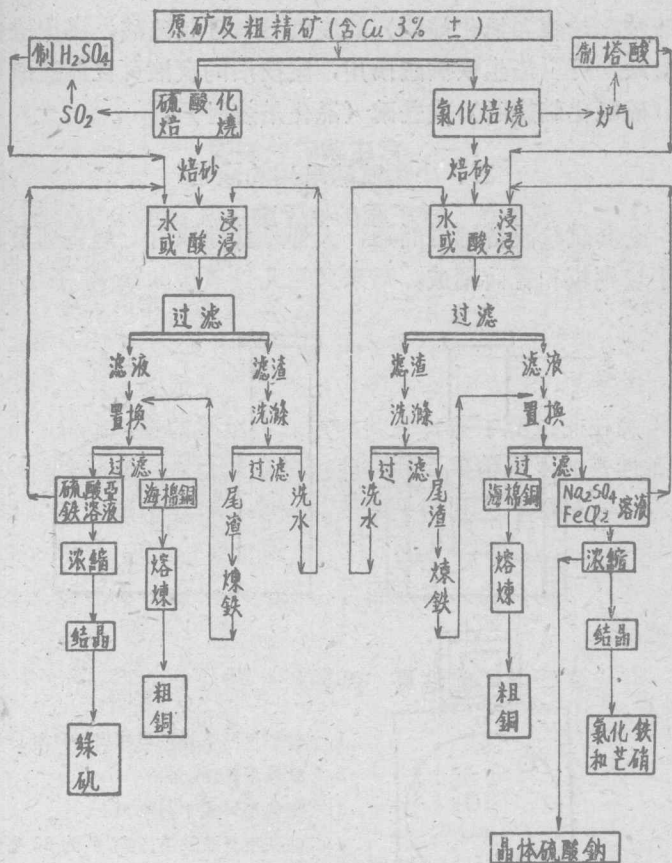


图 1 处理官庄硫化铜矿及精矿的湿法冶金过程

用这个流程可以处理硫化铜矿原矿，也可以处理硫化铜精矿，这个流程考虑了矿石中有用矿物的综合利用，焙烧（硫酸化焙烧和氯化焙烧）的废气 SO_2 可制硫酸，浸出渣含大量铁，可以炼生铁供置换用，置换后的废液可提制硫酸亚铁（硫酸化焙烧时）或芒硝（氯化焙烧时）。

三、小型试验采用的设备

全套试验设备都很简陋，大都是就地取材。焙烧炉是用一小块钢板和青砖砌成，后来又用几口煮饭的锅砌了一个

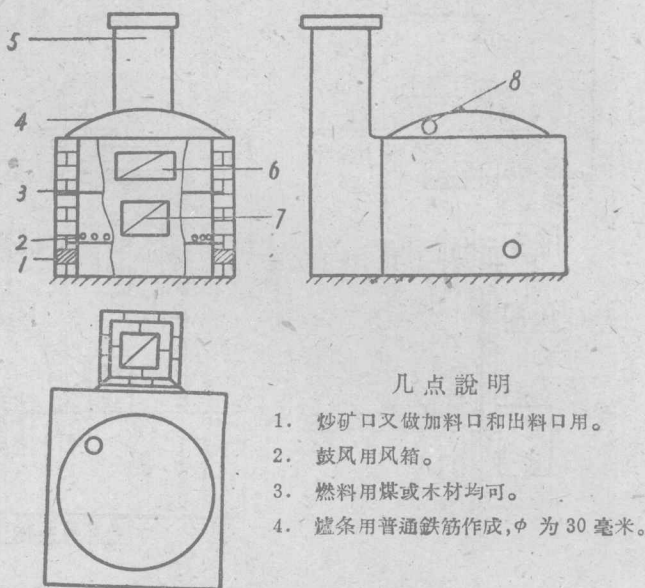
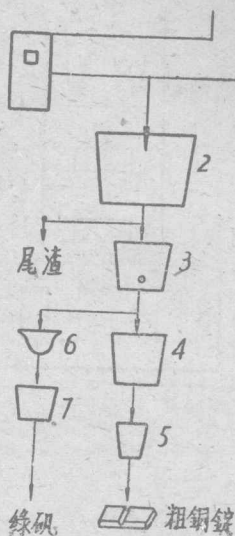
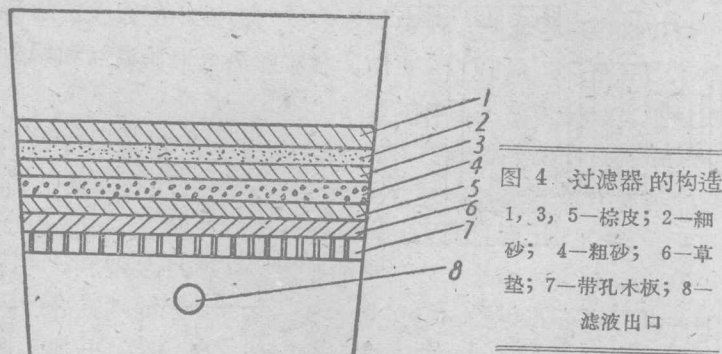


图 2 小型焙烧爐图（第一次砌）

1—鼓风口；2—爐条；3—鋼板；4—鉄鍋；5—烟囱；
6—炒矿口（加料与出料口）；7—燃燒室；8— SO_2 排出口

較大的爐子；浸出是用木桶；過濾設備用旧木桶改制，置換用水缸；熔煉用普通坩堝。

這些設備的大致結構如图 2 ~ 图 4 所示。图 5 為生產設備連接示意图。



四、試驗方法

氯化焙烧与硫酸化焙烧均是在加热的鉄板上进行的，鉄板下面用木材或木炭加热（当地沒有其他燃料）温度用工业用镍铬热电偶测量，用加減木炭控制温度。但因设备的簡陋，温度波动范围达50°C左右，試驗时热电偶測溫点和鋼板相接触，故測得温度偏高。

浸出是在烧杯中进行的，然后以溶液含銅量計算浸出率，有时分析残渣含銅量，校正按浸出液算得的浸出率。生产則用直径1.5米、高0.6米的木桶进行，用人工攪拌以間歇方式进行。置換是在烧杯中进行，分析溶液含銅量以确定置換率，工业生产則用直径0.6米、高1.2米的陶缸进行。

置換所得的海綿銅烘干后，立即装入坩堝中，并加入木炭粉进行熔鑄。

五、硫酸化焙烧試驗

1. 原料情况

(1) 精矿成分：

Cu	3.17%
Fe	30.6%
S	29.3%

(2) 精矿粒度（篩析）

表 2

粒 度	+20	-20~ +40	-40~ +60	-60~ +80	-80~ +100	-100~ +120	-120~ +150	-150
重量(克)	1.22	8.31	13.42	9.01	12.22	21.65	13.51	20.66
%(重量)	1.22	8.31	13.42	9.01	12.22	21.65	13.51	20.66

(3) 原矿成分:

Cu 0.78~0.94%

Fe 9.98%

S 6.2%

(4) 原矿粒度 (篩析)

表 3

粒 度	+20	-20~ +40	-40~ +60	-60~ +80	-80~ +100	-100~ +150	-150~ +200	-200	总计
重量 (克)	15.59	16.00	11.00	6.79	6.40	10.24	5.61	28.37	100
% (重量)	15.59	16.00	11.00	6.79	6.40	10.24	5.61	28.37	100

2. 精矿硫酸化焙烧 每次取精矿 7~8 公斤在面积 450 × 500 毫米鉄板上, 进行焙烧, 料层厚度为 40~50 毫米。目的是找到适当的焙烧温度和焙烧时间, 試驗結果見表 4。

精矿焙烧时间与浸出率的关系

表 4

編 号	焙 烧			浸 出			
	温 度 (°C)	时 間 (小时)	焙砂含銅 (%)	温 度 (°C)	时 間 (小时)	液:固=2 水浸出率 (%)	液:固=2 2% H ₂ SO ₄ 浸出率 (%)
1	500—600	1	3.5	15	2.5	11.8	19.5
2	500—600	2	3.5	15	2.5	20.7	40.7
3	500—600	2.5	3.5	15	2.5	35.4	50.4
4	500—600	3	3.5	15	2.5	42.8	53.2
5	500—600	3.5	3.5	15	2.5	45.8	58
6	500—600	4	3.5	15	2.5	55.1	65
7	500—600	5	3.5	15	2.5	66.7	72
8	500—600	6	3.5	15	2.5	73.2	79.7
9	500—600	7	3.5	15	2.5	74.3	81.2
10	500—600	8	3.5	15	2.5	78.1	84.8
11	500—600	9	3.5	15	2.5	81.2	84.2