



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92106340.7

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C22B 3/14

[43]公开日 1994年2月23日

[22]申请日 92.8.1

[71]申请人 杨春山

地址 114202辽宁省海城市南台日用陶瓷厂

[72]发明人 杨春山

[74]专利代理机构 鞍山专利事务所

代理人 卢锡成

C25C 5/02 // (C22B 15:00)

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺

[57]摘要

一种氨浸氧化铜矿电积沉积铜粉的工艺方法，它是采用将氧化铜矿石粉碎，在搅拌反应釜中加入氢氧化铵，碳酸氢铵，开动搅拌器，同时加入氧化铜矿粉，用蒸汽加热，保持时间3—4小时，取样化验合格后，放入吸滤槽中吸滤，滤液放入电解槽内进行电解，溶液由蓝色变为无色时即为合格。本方法，具有工艺简单，成本低的特点。并且可直接采用氨浸溶液电解沉积铜粉，同时对硫化铜矿和氧化铜矿都可以同时浸取，电积沉积铜粉能够一步产生高纯度的铜产品。

## 权 利 要 求 书

---

1、一种碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺，其具有硫酸法，三氯化铁法及碳氨法等工艺，其特征在于：直接采用氨浸溶液电解沉积铜粉，生产其它铜盐产品。

2、按权利要求1所述的一种碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺，其特征在于：

a、一种氨浸氧化铜矿，电积沉积铜粉的配比为：

氢氧化铵3吨，碳酸氢铵0.2吨，氧化铜矿粉2.5吨(3%)，

b、一种氨浸氧化铜矿，电积沉积铜粉的制造方法为：将氧化铜矿石粉碎60目左右，在搅拌反应釜中加入氢氧化铵，碳酸氢铵，开动搅拌器，同时加入氧化铜矿粉，用蒸汽加热60—80℃，保持时间3—4小时，取样化验合格后，放入吸滤槽中吸滤，滤液放入电解槽内进行电解沉积铜粉槽直流电压为7.2—7.5伏，电流密度500—694安/米<sup>2</sup>，在电解2小时左右，溶液由兰色变为无色时即为合格。

3、按权利要求2所述的一种碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺，其特征在于：电解液温度上槽时40℃，电解后65℃，电解后的溶液连同铜粉放入吸滤槽内进行吸滤，滤后的铜粉进行加热焙烧制铜盐产品，滤液打入蒸氨罐中进行用蒸汽补充加热，溶液沸腾后游离氨大部分都挥发此时有碱式碳酸锌沉淀出来，经洗涤干燥作为付产品。

4、按权利要求2所述的一种碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺，其特征在于：电解槽采用玻璃钢制做，规格为466×800×900mm，供10个电解槽采用串连方式，阳极板采用钛钢板，规格为140×700，每槽两组，供6块，阴极板采用同样规格6mm厚的钢板制造，一组供3块，连接处采用70×6mm钢板做为连接电极导线，

阳极连接处用玻璃丝布涂环氧树脂胶包严，以防止铁的部分接触液面，同极间距为90mm，电解槽前底采用倾斜式，槽后有一排水管有利于将铜粉全部放出，电解槽上盖为封闭式，电解时的少量游离氨放出，通过一端的2寸管连接到吸氨罐中，以回收电解时放出的 $\text{NH}_3$ ，电解槽内通入直流电，电压为75伏，槽电压为7.2伏，电流密度500安/米<sup>2</sup>。

## 碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺

本发明涉及一种铜的提炼，碳氨法浸取氧化铜，特别是一种碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺。

目前我国铜矿储藏量很大，但大多是难选氧化矿。氧化铜占总铜的63%，浮选只能得到低品位的精矿，而最大的收率只有70%左右。

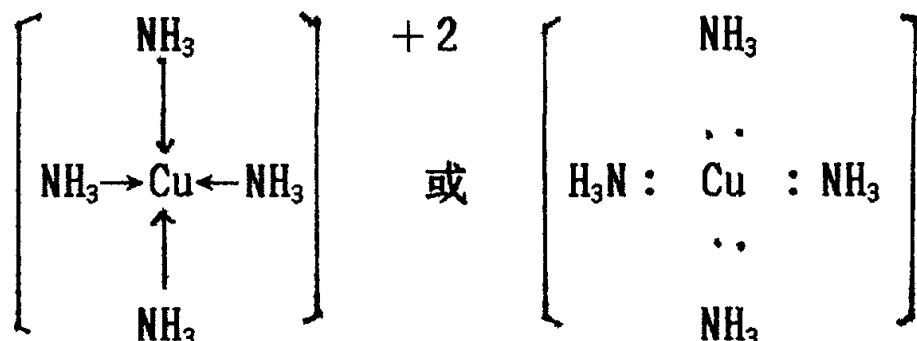
湿法处理氧化铜矿的方法有多种，如“硫酸法”，“三氯化铁”等；经检索001171941 WPI Acc No: 74-45777V/25所述，从废料中对锌、铜的提取(回收)一用碳酸氢铵水溶液溶解，作为碱式碳酸盐沉淀。内容为：废料(如含黄铜的废铁等，选矿后的废矿石、矿渣)被碾碎，然后用0—5℃，PH8.3~9.5的碳酸氢铵水溶液过滤。如100g/l碳酸氢铵的溶液在相对Cu和Zn饱和状态下才能进行过滤。所用的CO<sub>2</sub>气体〈2巴(2×1.020Kg/cm<sup>2</sup>)，分两阶段，在〈1.5巴时回收剩余的Cu的溶液可以再循环。

上述方法具有生产出的铜、锌纯度不高，还另需电解进行提纯。工艺不能一次完成高纯度的产品，碳氨法浸出氧化铜矿的溶液直接电积沉积铜粉能够一步产生高纯度的铜产品，还分离出其它金属。本工艺只用氢氧化铵及碳酸氢铵，并且氨不参加成品反应，只能起到辅助作用适量补充损耗就能正常生产。

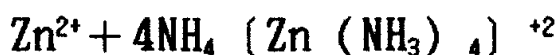
本发明的目的是提供一种采用碳氨法浸取氧化铜矿电积沉积铜粉工艺。

本发明是采用这样的方法实现的：铜矿主要是以孔雀石，斑铜矿及碳酸盐矿。以吉林太平铜矿为例，主要成分是碳酸盐矿和氧化铜矿，含Cu0.5%以上，Zn7.8%，Fe20%，CaO，MgO，S等。

采用碳氨法浸取氧化铜矿，矿物中的金属是以络合形态进入溶液，在氨络合物中，中心离子与配位体是以配位键形式结合的。

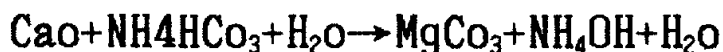
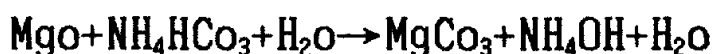


络合物中的Zn离子是以18电子层的电子，具有较强的有效电场，同时它们还有空轨道(4P, 4S)，因此它们容易与一些配位体结合成稳定的络离子



在浸取釜中的料液在搅拌的情况下密闭至80—90℃，此时因碳酸氢铵受热分化为CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>及H<sub>2</sub>O等大量气体压力骤增可达3Kg/cm<sup>2</sup>。矿物中的铜、锌与NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>反应生成可溶性金属络合物，铁反应生成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O残留于渣中，其中钙、镁反应生成碳酸钙，镁盐沉淀，因此碳酸氢铵起到矿石的分解剂作用。

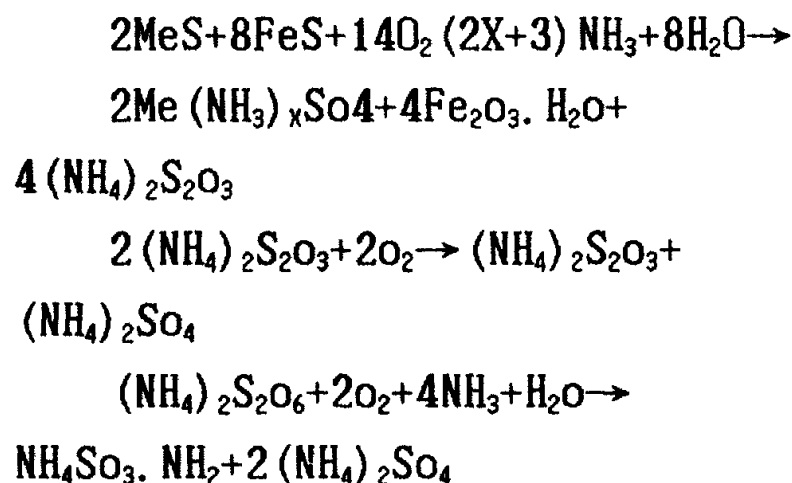
其反应式如下：



在反应中，HCO<sub>3</sub>与矿石的钙镁反应生成碳酸盐沉淀于渣中。由于液相中的NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>逐渐参与反应，因此压力就会降低最后达到平衡，反应接近终点。

由于碳酸氢铵过量，故反应完成时尚存一些压力，用此压力将料浆压入吸滤槽中。

浸取操作基本上是两段氨浸，第一段浸出是用第二段浸出浓溶液和废气浆化矿浆送入高压釜中进行第一段浸出。浸出的条件：温度80℃；液固比3:1；游离氨浓度100g/升，浸出时间3—4小时，总压力3Kg/cm<sup>2</sup>浸出后的矿浆用压滤机过滤，并加入凝聚剂，第一段浸出液含Cu<sup>+</sup>5—10g/升，Zn7—15g/升，游离氨80—90g/升，经过滤后的溶液送入第一段高压釜中，第一段浸取中用第二段浸出液加相同的矿粉，其作用是将浸出液的浓度提高到Cu<sup>+</sup>50g/升左右。浸出的条件相同，两浸出同时用空气压缩机压入空气，达1Kg/cm<sup>2</sup>后再进行加热，浸取中加入空气“氧”的目地是将矿物中的CuFeS<sub>2</sub>以最大的浸出，其中矿物中的金属硫化物与溶解的氧、氨和水起反应生成可溶性金属络合物，铁生成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O残留于渣中。一部分硫形成硫酸铵，而另一部分硫变成不饱和硫化物，如硫代硫酸铵，连多硫酸铵和氨基磺酸盐。主要反应为：



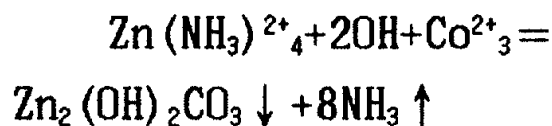
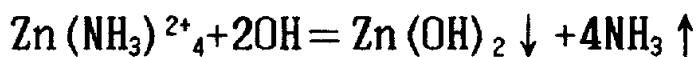
第二段浸出的矿浆经压滤机过滤后的滤渣送入浆化槽加水洗涤，洗涤后的溶液送入吸氨罐中吸氨。浓液送入电解槽中电解。

整个在浸出过程中要控制相当高的氨浓度，以保证金属的浸出率，浸出液中Cu<sup>+</sup>大多呈一价理论计算一价Cu<sup>+</sup>电解时比二价Cu<sup>++</sup>离子耗能减少一半。电解时阴离子在阳极失去电子进行氧化反应，阳离子在阴极获得电子进行还原反应。

$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$  因Cu的电位比其它金属较正，所以Cu将优先沉积出来，甚至完全排斥电极较负的金属析出。

电解液的温度应控制在40℃左右，如果溶液温度过低不但允许工作电流密度低，而且沉积Cu粉的速度也慢，电流密度能否提高，也取决于溶液浓度和其它条件，提高溶液温度增加搅拌浓度高等，都是提高允许工作电流密度，提高温度能使阴极移动加快，也等于搅拌了溶液，同时也有利于Cu粉的沉淀速度。

电解采用一次电解完毕的方式，溶液由兰色变为无色时即为铜全部除净。将液固分离后的溶液送入带有夹套加热的蒸氨罐中，同时加入消泡剂，采用蒸汽补充的办法以减去搅拌过程，待溶液沸腾后，大都分游离氨都挥发，采用气水喷射法回收 $\text{NH}_3$ 可得到15%的氨水，作为浸出液的重新使用，随着氨含量的降低有碱式碳酸锌沉淀出来，经洗涤后作为付产品。其反应式为：



回收氨是采用气水喷射法吸收 $\text{NH}_3$ 氨经气水喷射泵真空吸入带有冷却器的吸收氨罐中。收氨罐中吸氨溶液来自矿浆渣洗涤后的溶液，以保证铜的最大收率。洗涤中含 $\text{Cu}^+$ 约2—3g/升。吸收后的氨浓度达15%后作为浸出液的循环使用。

本方法是直接采用氨浸溶液电解沉积铜粉。

本方法与现有技术相比，具有工艺简单，成本低，设备投资少的特点。并且可直接采用氨浸溶液电解沉积铜粉，同时对硫化铜矿和氧化铜矿都可以同时浸取，电积沉积铜粉能够一步产生高纯度的铜产品，还分离出其它金属。本工艺只用氢氧化铵及碳酸氢铵，并且氨不参加成品反应，只能起到辅助作用适量补充损

耗就能正常生产。

下面对本发明的具体实施例由以下附图给出。

附图给出的是本发明的工艺流程图。

下面结合附图对本发明的具体实施例作以进一步的说明。

本方法的工艺为：

矿石1→氨浸2→吸滤3→电解4→铜粉过滤5→铜粉加热6→酸化7→过滤8→蒸发9→结晶10→脱水11→干燥12→成品硫酸铜13；

从吸滤3→滤渣洗涤14→废渣15→

└→洗涤吸氨16→吸收NH<sub>3</sub>17

铜粉过滤5→蒸NH<sub>3</sub>18→吸收NH<sub>3</sub>17

└→ZnCO<sub>3</sub>19→脱水20→付产品ZnCO<sub>3</sub>21。

本发明采用的是氨浸，电积得Cu粉。蒸氨得Zn的工艺及制备方法为：

一、氧化铜矿石的粉碎：

矿石经颚式破碎机及球磨机粉碎60目，送入单仓水泵中，再由单仓泵输送至配料工段贮料使用。

二、碳化氨水的制备：

配制的氨水加入反应釜中，加入需要配比的碳酸氢铵，经搅拌成碳化氨水浸取液。

三、配料

将贮料仓中的氧化铜矿粉用斗式提升机加入浸取釜中进行反应。浸取釜中的料浆在搅拌的情况下，用空气压缩机压入空气，密闭至1Kg/cm<sup>2</sup>后加热至80—90℃压力保持Kg/cm<sup>2</sup>以上，至4小时反应中时停止加热。待压力降至2Kg/cm<sup>2</sup>时用此压力将料浆压入吸滤槽中，用压滤机压滤，滤渣加水洗涤。洗滤的浓溶液加入第



二反应釜中，用相同的条件下浸取，浸取后的滤液送入电解槽中电解。

#### 四、电解：

电解槽采用玻璃钢制做，规格为 $466 \times 800 \times 900\text{mm}$ ，供10个电解槽采用串连方式，阳极板采用钛钢板，规格为 $140 \times 700$ ，每槽两组，供6块，阳极板采用同样规格6mm厚的钢板制造，一组供3块。连接处采用 $70 \times 6\text{mm}$ 钢板做为连接电极导线，阳极连接处用玻璃丝布涂环氧树脂胶包严，以防止铁的部分接触液面。同极间距为90mm，电解槽前底采用倾斜式，槽后有一排水管有利于将铜粉全部放出。电解槽上盖为封闭式，电解时的少量游离氨放出，通过一端的2寸管连接到吸氨罐中，以回收电解时放出的 $\text{NH}_3$ 。电解槽内通入直流电，电压为75伏，槽电压为7.2伏，电流密度500安/米<sup>2</sup>，整流变压器容量为50KVA，输入电压380伏，输出电压70伏，采用三相桥式可控硅整流器，整流后的直流电流为1000A。电解时耗交流50安，电流利用率90%。电解液由兰色变为无色时即为合格，此时铜粉都沉淀在电解槽底部，合格后应迅速放入吸滤槽内进行吸滤，以防止往回反应的发生，将吸滤后的滤液送入蒸氨罐中。铜粉经洗涤后放入贮料仓内。

#### 五、蒸氨

将电解后的溶液加入蒸氨釜中，同时加入磷酸三丁脂，按五立方液比加入250ml，先用蒸汽直接加热，待溶液温度上升到80℃时开小加热蒸氨量。用夹套加热使温度上升到100~110℃此时溶液中的 $\text{NH}_3$ 都挥发。用气水喷法真空收氨。得到15%的氨水，供浸出的重新使用。

#### 六、铜粉氧化制硫酸铜

1、将电解后的铜粉加热进行焙烧，和空气中的氧进行氧化反



说明书附图

