

所得到的銅粉純度可高达 94.5%，提取 1 噸銅消耗硫酸量為 3 噸多。

根据实验资料及土酸法小工厂的操作情况，现对土酸法推广工作及“湿法炼铜好处多”一文提出如下的建议：

(1) 弄清銅矿性質是決定處理方法的關鍵。當矿石為石英脈石的氧化性銅矿時，則適合酸法處理。否則消耗硫酸量較大，應以採用土法或其他方法為宜。

(2) 当用矿粉而不施以机械搅拌或采用块矿浸取时, 温度高低对浸取没有显著的影响。在常温情况下来处理铜矿时, 只不过浸取时间需延长; 当加热或用热的溶剂进行浸取时效果不太显著, 且消耗许多燃料, 所以常温操作是适于推广的。

(3) 浸取結果表明顆粒大小(在一定範圍內)對浸取影響不太大,在沒有強烈機械攪拌的情況下,粉末狀礦石表面大的优越性並沒有顯露出來,一般說來1~10毫米即可。當銅礦品位低,開采量大,使用較小的塊礦而不用礦粉則省去細碎、碾磨過程,以節省人力和財力,這對我國農村來講,具有重大意義。

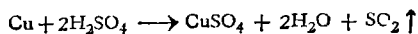
(4) 用硫酸溶剂浸取时，必须考虑到硫酸的实际消耗量远大于理论上的消耗量，这是由于一般矿石中都含钙及铁质而引起的。

理論上得到 1 公斤純銅，需發煙 H_2SO_4 1.53 公斤，
需 98% H_2SO_4 1.55 公斤。

显然如該文中所說的加入的硫酸量是不够的，可能是他們所得銅的純度較低，而构成了硫酸的消耗量虛低。實驗結果表明浸取平谷銅矿时，实际硫酸消耗量为理論消耗量的二倍左右。

用鉄去置換時，也應該考慮到實際的消耗量是大於理論消耗量的，因為 CuSO_4 溶液中還殘存微量的硫酸及高鉄離子的存在而引起的。

(5) 矿石中铜除硫化物、氧化物存在外,尚有单质的金属铜。但金属铜是不与稀硫酸发生作用的,金属铜与浓硫酸作用生成二氧化硫:



因此,該文中說銅與硫酸作用生成 CuSO_4 和氫氣是要加以考慮的。我們估計可能不是 H_2 而是 CO_2 氣,因為一般礦石中所含碳酸鈣與鎂質及一些碳酸鹽多會與硫酸作用并冒出氣體的,而此氣體是 CO_2 氣。如果真正冒氫氣,可能是該文所說的礦石中含有電位序列位於氫以上的單質金屬,這在實際上是不可見到的。

(6) 浸取后的残渣应进行洗涤, 以提高铈的回收率和降低硫酸的消耗量—洗液循环使用。

(7) 用加热蒸发的办法, 直接从置换后的溶液中得到 FeSO_4 结晶是不经济的, 因为置换液含 FeSO_4 浓度并不高, 加热蒸发会使用不少的燃料。可考虑置换后溶液循环使用, 待含有一定浓度的 FeSO_4 后, 让其自然蒸发即可。

綜合說,土酸法提銅設備便宜,流程簡單,不需要有複雜的操作技術,這些優點都有利於土酸法的推廣和遍地開花。

註：酸法提銅的詳細資料，請閱讀中國科學院化工冶金研究所濕法冶金組所編“土酸法提銅”一書，冶金工業出版社出版(1959.2)。

关于土塔式制硫酸反应机理和生产问题

——对“关于土法生产硫酸的几个问题”的商榷和探讨——

陶 荣 达

(福建宁化联合硫酸厂, 宁化一中化学组)

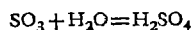
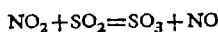
1959年第3期化学通报发表了湯桂华等同志“关于土法生产硫酸的几个问题”的文章,它对1958年11月号黄京元同志的“年产300吨的土法制硫酸车间设备和操作”一文,进行了商榷和补充。我们曾先后较深入详细阅读了这两篇文章。同时,我们正是进行过这种方法的土制塔式硫酸的生产,因此,我们的体会更加具

体和深刻。至于湯桂华等同志提出的問題是有一定的实践和指导意义的，基本上我們很同意他們提出的几个問題，而不同意黃同志某些不够或錯誤的論点。由于我們实践了土塔式硫酸的生产过程，所以，有某些重要的生产問題仍值得提出來和大家进行商討，尤其当前土制硫酸正在全国各地广泛开展起来了，請讀者就

此文,本着科学探讨精神,提出自己的看法和意见。

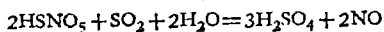
(一) 关于土塔式硫酸的化学反应机理问题

塔式硫酸的化学反应机理 迄今还没有完整的、肯定的理论,它是全世界化学家正在争论的一个中心问题。塔式法生产硫酸是铅室法发展而成的。大家知道,它和铅室法是同属于硝化法(即亚硝法)生产范畴的,也就是说,其反应机理有其一定的相似性(特别是 HNSO_5 的生成过程)。当然,也有它的不同之处。一个科学原理,当它还不能解释事实和指导实践时就不能那么肯定的提出。黄同志就肯定地提出了土塔式硫酸的生产是基于下列反应:

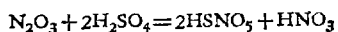


实质上,它是不可能按此进行反应的,尤其在干燥的气体里。总之:尽管铅室法或塔式法,硫酸的生成都要经过一中间产物,尤其亚硝基硫酸起了主要的生成反应的作用,并非 NO_2 和 SO_2 在气相状态而生成硫酸。

汤桂华等同志所提的反应机理,我们认为较符合生产实际。并在生成区中按综合方程式:



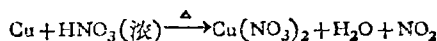
在吸收区中主要按下面反应:



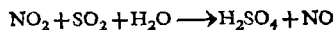
上述反应是对的。但他们所提出的理由,并没有从实践上加以深入解释,也没有充分的依据。他们说洋法和土法的反应机理都是相同的。我们并不同意这种说法。因此,他们就把土塔式反应机理完全一样的参照了硫酸工学关于塔式法的反应机理提出。这是不够符合土法生产实际的。我们认为,既然塔式和铅室同属于硝化法,其反应机理究竟还有其相似之处。但是土塔式和洋塔式法,究竟也还有它不同的地方。土洋等同地提出其机理,是没有足够的理由。我们认为,基本机理可能和洋塔式相似。但是,今天土塔式硫酸的生产,是我国人民的一种创造性的生产,有很多方面是把铅室和塔式相结合的一种方法。因而其反应机理完全是和塔式法一模一样的进行是不够恰当的。正如:国务院科学计划委员会重化工组,提出当前应对土法制硫酸生产改进(反应机理,生产设备操作等)的研究。正说明其反应机理和土法生产操作还未彻底搞清,尚待研究。塔式法的反应复杂机理,众所周知的。而把洋塔式的反应机理照样搬出来,硬套在土塔式硫酸反应机理上,是十分不符合实际和科学性的。我们只能认为那个是主要的,或在当前可能性较大,甚至到目前为止还没有精确的论断。

SO_2 和氮氧化物的氧化问题 我们作过多次实验,

用



然后,将 NO_2 通入 SO_2 里即明显发生气相反应,即产生 SO_3 , 形成浓厚的酸雾。当然,水蒸汽在这里起了均相催化作用是主要原因之一。我们都知道,土塔的塔体内和由于填料都是土制陶瓷环或碎片,其装置并没有洋法那样严密规程。塔的体内空区占得更大些。水蒸汽在塔内总是存在的。因而气相反应形成硫酸更有可能性,



进行着,这样它的反应速度决定 NO_2 , SO_2 的分压:

$$V = K[\text{P}_{\text{NO}_2}] \cdot [\text{P}_{\text{SO}_2}]$$

而 K 速度常数随温度升高而增大。

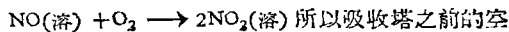
同时,目前各地土塔式的生成塔之前,设有一个硝气锅,还用旧铜片放入,以至发生 NO_2 通入增加氧化 SO_2 的作用,也证明上述反应可能存在。有人计算: SO_2 的氧化主要在液相中氧化占 75% 在气相中氧化不下于 22% 左右,我们认为 SO_2 在液相中转化是主要的。正如汤桂华同志提出的反应机理可能性大,但是 SO_2 被亚硝基氧化的过程,无疑是一个伴有许多液相反应的极为复杂的转化和吸收过程。至于土塔式的反应机理,也许上述二种情况都存在,究竟怎样呢,尚急待大家探讨,深入研究。每一个化学工作者要记住党中央提出的,土法的提高,也有其尖端科学技术之处;另一方面,土法生产中也可以总结尖端技术问题。在当前应把“小土群”的化工生产,列为重要研究项目。作出更精确的科学结论,绝不要草率或硬搬公式得出结论。

(二) 有关氧化氮类的氧化和吸收速度问题

由上综述,土塔体内的生成区仅约为 $1/2V$, 甚至 $< 1/2V$ 。而生成区中又为大量(约 $2/3$) 的填料和塔衬等,占去一半以上的空间,故土塔生成区空间: $V_{\text{塔}} \leq 0.25V$, 塔系强度: $I_{\text{塔}} = \frac{B(\text{日产酸量})}{V(\text{塔容米}^3)}$ 即 $I_{\text{塔}} = \frac{0.25B}{V_{\text{塔}}}$

土塔生成区气体停留时间 $t_{\text{塔}} \propto V_{\text{塔}}$ 得: $t_{\text{塔}} \propto \frac{0.25B}{I_{\text{塔}}}$ 。这

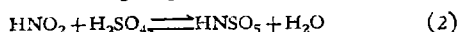
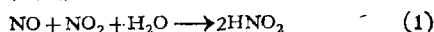
说明有足够的空间和时间在土塔生成区的后部,填料空间和氧化塔中,这是无疑地按: $2\text{NO}(\text{气}) + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2(\text{气})$ 进行,使生成区后部或末端进行 $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ 反应。但据实践计算, NO 大部在液相中被氧化:



所以吸收塔之前的空塔和吸收塔,用含 58—60% H_2SO_4 的酸液来滴注,和真空比起来,放有填料和用酸滴注是非常有利于 NO 的氧化和吸收的。

土塔式生产硫酸最大的缺点是消耗硝酸量大,如

何减少氧化氮类 (NO , NO_2) 的损失是解决土制硫酸的硝酸消耗量和提高硫酸生产率的根本途径。该文未阐述其理, 有必要加以补充主要决定于被硫酸吸收速度。这一过程在液相中进行, 同时发生化学反应:



(1) 式反应大, (2) 式则小, 因此, 吸收速度取决于 (2) 式。 $V = K[\text{HNO}_2][\text{H}_2\text{SO}_4]$ 。保持硫酸一定浓度 (75—76% H_2SO_4)。而 HNSO_5 在水里不稳定分解之按逆反应进行) 吸收有利。在吸收塔前加设氧化半塔或增设填料, 并用 60% H_2SO_4 滴注都是十分有利的。这时, 当酸值为一常数 $V = K[\text{HNO}_2]$, 由 (1) 可知, $\text{NO} = \text{NO}_2$, 而 H_2O 数值又不改变, 其平衡常数 $K = \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2]}$ (从 $v = \frac{dQ}{dt} = K$,

P_{NO_2} , 即 $\lg P_{\text{NO}_2} = f(t)$ 。这说明吸收过程推动力实际上决定于 NO_2 的含量) 代入, $V = K[\text{HNO}_2][\text{H}_2\text{SO}_4]$, 则得 $V = KK'[\text{NO}_2]$, 所以控制 NO 充分氧化为 NO_2 。并使等分子 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 的量和降低吸收区的温度都大大有利于吸收 (可采取增大塔体的适当散热作用: 由 $Q = KA\Delta t$, A 为塔与大气接触面, Δt 塔温与大气温差, 也就是说吸收和氧化塔可适量增大。或增长管道方法对降温是有利的)。以上是按土塔情况下叙述的。

(三) 耐酸土设备和耐酸胶泥的问题

该两篇文章都没有涉及到有关耐酸问题, 谈的也是不恰当甚至错误的方法。这是千万不能丝毫忽视的问题, 耐酸在土制硫酸中是一个最重要的问题, 现在许多生产不正常和出事故大都由此引起的, 是十分有必要加以补充阐述。土制硫酸的最突出的优点在于用土设备代替了洋设备。但是土设备决不能乱找代用品, 这是关系到正常和安全生产的问题, 一般可以找下列材料, 如缸材、陶瓷、玻璃、竹材和木材 (要涂沥青, 不然危险的)、聚氯乙烯塑料、生漆、糠醇、梓脂、耐酸水泥、耐酸洋灰、石棉、石英等均具有耐腐蚀的优良性能, 酸塔用陶器和缸材, 输酸管道和冷却管、桶等, 可用陶瓷、玻璃或竹管 (竹管仅用冷却用管)。接管头的封料内用石英粉, 耐酸水泥, 外涂沥青, 接头填料用石棉或纱头渗水玻璃。酸泵、鼓风机用木材或铁制的涂生漆、糠醇、梓脂或沥青保护。塔内填料可用磁环、石英石、破陶瓷片等。块矿炉外用普通砖并涂稻草根粘土泥, 内用耐火砖。这样做既保温, 又使 $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应正常进行。

至于耐酸胶泥, 除设计和安装上的缺点外, 普遍存在漏酸、漏气、腐蚀等问题, 均由于耐酸胶泥配料和使用不当, 造成返工和生产故障, 为此, 耐酸是土制硫酸

生产中的具体问题。现在谈谈耐酸胶泥的配料。首先必须明确其组成, 包括: 接合剂、催固剂、填充剂三种成分。

接合剂: 是 Na_2SiO_3 (水玻璃或泡花碱), 其规格是具有透明粘滞状态的液体, 含硅率为 2.7—2.8%; 其配法是将市面上购来的泡花碱含硅 2.4% 和 3.3% 的二种, 各取一半均匀混合, 即达含硅率 2.7—2.8 的 Na_2SiO_3 (泡花碱)。

填充剂: 有石英粉 (愈细愈好), 耐酸灰, 硫酸钡, 辉岩粉其规格细度要通过 120 号筛孔, 湿度 2% 以下, 耐酸成分 95% 以上。

催固剂: 用白色晶状粉末 Na_2SiF_6 (氟硅酸钠) 纯度为 91—95%, 湿度 0.5—1%, 细度通 100 号以上孔筛。配料的原则, 按用于薄涂用的耐酸泥原料之比是, 接合剂 80 分: 填充剂 95 分: 催固剂 5 分; 厚涂用的则按上比 50:95:5, 如需快干可增加 Na_2SiF_6 到 6—7。也可以稍加酒精或丙酮、乙醚等有机挥发物, 致使水分蒸发干, 最好是慢干, 以防裂缝, 胶结牢固, 耐酸性更强。配料方法是, 应先把填料和催固剂均匀混合后, 才加入水玻璃中, 不能相反加入, 更不能随时随意加水玻璃或填料。必须随调随用, 以 15—20 分钟用完为量。工具用毕应洗刷干净, 以免发生胶结损坏工具。

耐酸胶泥的连接和封口施工, 应分三次至四次施工进行。先用石棉加水玻璃作封口加上 2—3 层耐酸胶泥, 每次施工必须一次干燥后进行第二次施工。在胶干过程, 有收缩和裂缝现象。第二次涂胶泥是补第一次收缩、裂缝之处。第三次按类推进行涂补施工。最后一次用厚涂胶泥, 并进行 80% 以上 H_2SO_4 浓度处理, 洗刷表面二次, 并将发生的白泡沫清除, 用沥青涂 2 层防雨水侵蚀。在接出酸管时, 用石棉塞紧, 后用胶泥塗好。千万不要用石英粉作填料或过多的水玻璃。防止 H_2SiO_3 胶体出现, 堵死出酸口。以上的施工绝不能马虎, 也不是汤同志说的那样, 接缝处和管道都是要先以蘸过水玻璃的石棉绳塞上。必须按照各个管道接实际况施料。

为了减少塔体热损失, 第一、二塔外部涂以加切碎稻草的黄泥来保温, 按汤同志的这种意见是不够正确的。必须考虑到, 塔和黄泥稻草冷热收缩膨胀系数的不同, 这样做易出事故和不易干燥。我们的经验是先由稻草围紧后第一层加黄泥 80 分和稻草 20 分, 以后逐次增加黄泥量, 最外部用废砖砌成方形或加四条木支柱, 以使塔牢固, 不致倒塌或发生爆炸事故。

以上方法按上海化工局有关单位和我們生产实验的结果, 结果是很良好。其中不妥之处, 希读者讨论、研究。