



现代铜湿法冶金

朱屯 编著

冶金工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
国家自然科学基金资助项目(29776045;50074028)

现代铜湿法冶金

朱 屯 编著

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 提 要

全书共分 10 章,主要阐述了铜氧化矿浸出-萃取-电积的现代铜湿法冶金的基本工艺和技术,尽量反映铜湿法冶金的前沿技术和发展方向,对近年来铜湿法冶金的新进展,如薄层浸取、细菌浸取、就地浸取、新萃取剂、新萃取设备、新电极材料和阴极铜剥离技术等都做了较为详细的叙述。书中还介绍了近年来几个受到国际广泛重视的硫化铜矿湿法冶金新流程,以及澳洲两家新湿法冶金铜厂从试验、设计到运行的基本情况,可供国内新建工厂参考。该书注重从工业应用角度对所涉及的各种工艺,尽量从试验方法、工程设计、工业实施方面进行介绍,力求使读者不但能理解,而且可以实践。本书可供从事有色冶金,特别是重有色金属湿法冶金的科研、设计、教学、管理人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

现代铜湿法冶金/朱屯编著. —北京:冶金工业出版社,2002.10 (2006.9 重印)

ISBN 7-5024-2942-5

I. 现… II. 朱… III. 炼铜—湿法冶金
IV. TF811.032

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 010764 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 杨传福 谭学余 美术编辑 李 心 责任校对 侯 璐 责任印制 牛晓波
北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2002 年 10 月第 1 版,2006 年 9 月第 2 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 10.5 印张; 279 千字; 319 页; 3001 ~ 5000 册

29.50 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

1970年初,中国科学院化工冶金研究所恢复冶金研究后,我开始阅读到一些羟肟萃取剂的文献。这也正是美国开始将萃取技术用于铜工业的时候,但是当时我并没有意识到这正孕育着铜工业的一场革命——一个本书称为“现代铜湿法冶金”的产业由此诞生。过去30年间,不论在浸出、萃取、电积的技术还是在生产规模上,铜湿法冶金都有了极大的发展,已成为当今铜生产的主流工艺之一。

在这30年间,我由于一直在从事湿法冶金研究和开发工作,并且也曾到世界上一些知名的冶金研究所进修、访问,参观过湿法冶金工厂,因此有机会跟踪、收集本领域当今世界的前沿技术和工艺。而且我一直就有编撰一本铜湿法冶金方面著作的愿望,但总觉得如果仅是介绍一些原理或实验室工作,对国内同行,特别是对从事铜科研、开发、设计和生产的人意义不大,书中应该包括先进生产厂的实际设计和生产资料才好。1999年,我第二次到澳大利亚 Monash 大学做访问学者时,在该校及一些研究所着意收集了许多现代铜湿法冶金的基本工艺、技术、工业实施方法的资料,特别是国内不易见到的近期国际会议文集和澳洲几家新建的湿法铜厂各个阶段的进展报告,它们多为20世纪90年代的文献。这些文献成为了本书的重要参考资料。Zeneca(Avecia)、Henkel (Cognis)、Cytec 等国际著名公司又为我提供了萃取剂方面的最新资料。这样,使我编撰该书的愿望可以付诸实施。

本书注重从工业应用角度对现代铜湿法冶金涉及的各种工艺尽量从试验方法、工程设计、工业实施进行叙述,力求使读者不但能理解,而且可以尝试实践。另外,最后几章还着重介绍了近年国

际上很受重视的几种新流程。对于冶金基本原理,本书仅从帮助读者理解出发,尽量从简,避免重复已大量出版的冶金原理教科书的内容。由于作者知识所限,书中错误和疏漏之处,请同行专家及读者不吝指正。

作者要特别感谢家人对我工作的理解,感谢中国科学院化工冶金研究所(现中国科学院过程工程研究所)、澳大利亚 Monash 大学、CSIRO Division of Minerals 的同事,同时我还要感谢 CSIRO 的许炳安、成楚永两位博士不断协助收集最新资料和前面提及的几家公司的支持。

朱 屯

于科学园南里

2002 年 3 月 4 日

目 录

1	铜湿法冶金的历史和现状	(1)
1.1	铜湿法冶金的发展历史	(1)
1.1.1	中国古代的铜湿法冶金	(1)
1.1.2	西方铜湿法冶金的发展过程	(1)
1.2	现代铜湿法冶金工业	(4)
1.2.1	现代铜湿法冶金工业概貌	(4)
1.2.2	湿法冶金在铜冶金中的地位	(7)
1.3	铜湿法冶金工业的发展前景	(9)
	参考文献	(11)
2	矿石浸取	(12)
2.1	浸取概论	(12)
2.1.1	铜的矿物	(12)
2.1.2	浸取化学	(13)
2.2	堆浸	(15)
2.2.1	筑堆前的试验	(16)
2.2.2	堆浸工程设计	(20)
2.2.3	堆浸的工程实施	(21)
2.2.4	堆浸的运行	(23)
2.2.5	堆浸的技术改进	(27)
2.3	就地浸出	(28)
2.3.1	概况	(28)
2.3.2	主要类型	(30)
2.3.3	玛格玛公司的地浸经验	(31)
2.3.4	地浸实例	(33)

2.4	薄层浸取	(37)
2.5	尾矿浸取	(39)
2.5.1	迈阿密铜公司的尾矿浸取	(40)
2.5.2	恩昌加联合铜业公司的尾矿浸取	(40)
2.6	微生物浸出	(41)
2.6.1	主要菌种	(41)
2.6.2	微生物浸取机理	(42)
2.6.3	细菌浸取基本方法	(44)
2.6.4	细菌浸矿	(48)
2.6.5	微生物浸取近期的发展	(50)
2.7	其他浸取方法	(59)
2.7.1	大槽渗浸	(59)
2.7.2	搅拌槽浸取	(60)
	参考文献	(60)
3	铜的萃取化学	(62)
3.1	铜的电子结构和价态	(62)
3.2	铜在溶液中的化学状态	(62)
3.3	铜的重要配位化合物	(63)
3.4	酸性萃取剂萃取铜	(64)
3.4.1	萃取反应	(64)
3.4.2	一般酸性萃取剂萃取铜	(65)
3.4.3	有机磷酸萃取铜	(66)
3.4.4	硫代有机酸萃取铜	(66)
3.4.5	混合离子萃取剂萃取铜	(68)
3.5	螯合萃取剂萃取铜	(69)
3.5.1	铜螯合物的稳定性	(69)
3.5.2	羟肟萃取剂	(71)
3.5.3	取代 8-羟基喹啉	(71)
3.5.4	β -二酮	(72)
3.5.5	吡啶羧酸酯	(73)

3.6	氨-铵盐溶液中铜的萃取	(74)
3.6.1	氨-铵盐溶液中萃取平衡	(74)
3.6.2	螯合萃取剂从氨溶液中萃取铜	(75)
3.6.3	氨的共萃取问题	(76)
3.7	氯化物溶液中铜的萃取	(79)
3.7.1	中性含氧萃取剂萃取铜	(79)
3.7.2	胺及季铵盐萃取铜	(80)
3.7.3	其他含氮萃取剂萃取铜	(81)
	参考文献	(85)
4	羟肟螯合萃取剂	(87)
4.1	羟肟的发展过程	(87)
4.1.1	发展的历史背景	(87)
4.1.2	羟肟萃取剂的主要类型	(88)
4.2	重要的工业羟肟萃取剂	(93)
4.3	羟肟萃取剂的物理化学性质	(97)
4.3.1	羟肟萃取剂的酸性	(97)
4.3.2	羟肟的异构现象	(98)
4.3.3	羟肟的水溶性和分配常数	(99)
4.3.4	羟肟的缔合	(100)
4.4	羟肟的萃取化学	(101)
4.4.1	羟肟-金属离子的配合物的稳定性	(101)
4.4.2	羟肟与金属离子配合物的结构	(102)
4.4.3	萃取配合物的组成与萃取平衡方程	(104)
4.5	萃取动力学	(105)
4.5.1	羟肟萃取铜的动力学和机理	(105)
4.5.2	羟肟结构与动力学行为的关系	(107)
4.5.3	动力协萃作用	(109)
4.6	工业羟肟萃取剂的性质	(110)
4.6.1	萃取能力	(110)
4.6.2	传输铜的效率	(111)

4.6.3	对铜的选择性	(113)
4.6.4	动力学性质	(113)
4.6.5	稳定性	(114)
4.6.6	羟肟萃取剂的改性剂	(115)
4.6.7	稀释剂选择	(120)
	参考文献	(122)
5	工业萃取过程	(124)
5.1	工业萃取过程设计	(124)
5.1.1	萃取剂选择	(124)
5.1.2	萃取流程设计	(126)
5.2	萃取设备——混合-澄清槽	(128)
5.2.1	基本结构	(128)
5.2.2	混合室的设计和改进	(130)
5.2.3	澄清槽的设计和改进	(132)
5.2.4	克若布斯混合-澄清槽	(134)
5.2.5	垂直平稳流混合-澄清槽	(135)
5.3	萃取槽的联接方式	(141)
5.4	工业萃取的运行	(142)
5.4.1	连续相的选择	(142)
5.4.2	减少夹带	(143)
5.4.3	典型溶剂萃取厂	(143)
5.5	相间污物的产生和处理	(145)
5.5.1	相间污物和乳化	(145)
5.5.2	相间污物的组成	(146)
5.5.3	相间污物的处理方法	(146)
5.5.4	减少相间污物的途径	(147)
5.6	水相除油和萃取剂回收	(149)
5.7	有机相的除水和再生	(153)
5.7.1	有机相夹带水的去除	(153)
5.7.2	有机相的再生	(153)

参考文献	(155)
6 铜的电积	(156)
6.1 基本原理	(156)
6.2 影响电能消耗的因素	(156)
6.2.1 电解液成分	(156)
6.2.2 杂散电流	(157)
6.3 影响铜质量的因素	(158)
6.3.1 电解液中杂质的行为	(158)
6.3.2 有机相的影响	(158)
6.4 电积设备的改进	(159)
6.4.1 电解槽	(159)
6.4.2 阳极	(160)
6.4.3 阴极	(160)
6.4.4 阴极铜剥离机	(162)
6.5 电积作业参数	(163)
6.6 铜电解液萃取除杂	(166)
6.6.1 杂质的成分	(166)
6.6.2 中性有机磷化合物萃取除杂	(167)
6.6.3 羟肟酸及其他萃取剂除杂	(169)
参考文献	(170)
7 典型铜湿法冶金厂矿	(171)
7.1 大澳大利亚矿的资源	(171)
7.2 矿石破碎和球团	(171)
7.3 堆浸	(173)
7.4 萃取及反萃	(173)
7.5 电积	(175)
7.6 环境保护	(177)
7.7 基里兰绷清除锰的经验	(177)
7.7.1 锰造成的危害	(177)

7.7.2	锰害的消除对策	(178)
7.8	基里兰绷萃取工序的变革	(179)
7.8.1	浸出液成分的变化	(179)
7.8.2	萃取厂的设计及初期运行情况	(180)
7.8.3	过渡区矿石浸出液的萃取	(181)
7.8.4	硫化矿浸取液的萃取	(182)
7.9	基里兰绷浸取堆的后期运作	(183)
7.9.1	浸堆渗透性的变化	(184)
7.9.2	提高渗透性的措施	(185)
7.9.3	重新筑堆 ^[5]	(185)
7.10	基里兰绷克服二氧化硅影响的过程	(189)
7.10.1	硅胶团及其对萃取的影响	(189)
7.10.2	连续相的影响	(190)
7.11	萃取剂对铜铁的选择性	(192)
7.11.1	羟肟的选择性	(192)
7.11.2	不同连接方式下选择性的变化	(194)
7.12	堆浸-萃取-电积厂的投资和生产成本	(195)
	参考文献	(195)
8	硫化铜矿湿法冶金(一)	(197)
8.1	硫化铜矿物酸浸原理	(197)
8.1.1	硫化铜矿物酸浸的化学	(197)
8.1.2	硫化铜矿物酸浸的动力学模型	(197)
8.1.3	硫化铜矿酸浸	(200)
8.2	硫化矿酸浸的工业应用与研究概述	(206)
8.3	高温氧化酸浸	(208)
8.3.1	钴工业的早期应用	(208)
8.3.2	早期高温酸浸的开发研究	(210)
8.3.3	近期的高温酸浸开发研究	(212)
8.4	中温氧化酸浸	(215)
8.4.1	早期中温酸浸的开发研究	(216)

8.4.2	近期中温酸浸的开发研究	(217)
8.4.3	迪那泰克添加煤粉的新工艺	(218)
8.4.4	中温酸浸的 CESL 流程	(219)
8.4.5	AAC-UBC 中温酸浸流程	(221)
8.5	低温氧化酸浸	(224)
8.5.1	活化矿物	(224)
8.5.2	增强氧化能力	(227)
8.6	高尔峒流程的工业化	(230)
8.6.1	资源	(230)
8.6.2	浸取工艺	(231)
8.6.3	工业流程	(232)
8.6.4	投资和生产成本	(235)
8.6.5	高尔峒流程的地位	(239)
8.6.6	关于高尔峒流程的改进建议	(239)
8.7	孔科拉流程	(241)
8.7.1	资源	(241)
8.7.2	浸取工艺	(241)
8.7.3	铜浓溶液的萃取	(245)
8.8	UBC 流程及经济核算	(250)
8.8.1	高温酸浸及流程	(250)
8.8.2	加压硫酸浸取的投资和操作费用	(253)
	参考文献	(257)
9	硫化铜矿湿法冶金(二)	(260)
9.1	氯化物体系中铜化合物的热力学	(260)
9.1.1	配合物	(260)
9.1.2	溶解度	(260)
9.1.3	氧化-还原电位	(261)
9.2	氯化物体系中的氧化剂	(262)
9.2.1	氯化铁浸取	(263)
9.2.2	氯化铜浸取	(264)

9.2.3	氯气浸取	(265)
9.2.4	电氯化浸取	(265)
9.3	各种硫化铜矿浸取	(266)
9.3.1	辉铜矿浸取	(266)
9.3.2	铜蓝浸取	(269)
9.3.3	黄铜矿浸取	(269)
9.3.4	冰铜浸取	(276)
9.4	氯化物溶液中的净化分离	(276)
9.4.1	溶液除铁	(276)
9.4.2	铜的溶剂萃取	(276)
9.5	铜的回收	(279)
9.6	硫的回收	(280)
9.6.1	硫化矿中硫的氧化	(280)
9.6.2	硫的分离回收	(281)
9.7	典型氯化物湿法冶金流程	(282)
9.7.1	早期的工作	(282)
9.7.2	寇帕雷克斯流程	(285)
9.7.3	英泰克流程	(286)
9.8	氨-铵盐体系中铜的湿法冶金	(292)
9.8.1	氧化铜矿的氨浸	(292)
9.8.2	硫化铜矿的氨浸	(293)
9.8.3	氨溶液中铜的回收	(294)
9.9	氨-铵盐体系工业流程	(297)
9.9.1	阿毕特流程	(297)
9.9.2	依斯康迪达流程	(297)
	参考文献	(302)
10	铜湿法冶金展望	(304)
10.1	氧化铜矿湿法冶金的进展和展望	(304)
10.2	硫化铜矿湿法冶金的技术现状	(305)
10.2.1	工业化概况	(305)

10.2.2 黄铜矿的湿法冶金技术现状	(306)
10.2.3 黄铜矿的湿法冶金展望	(309)
10.3 湿法冶金和环境保护	(311)
索引	(313)
译名对照	(317)

1 铜湿法冶金的历史和现状

1.1 铜湿法冶金的发展历史

1.1.1 中国古代的铜湿法冶金

世界冶金学史界公认,湿法炼铜的工艺始于中国。铁置换铜反应的发现远自西汉。汉代《淮南万毕术》卷下记载:“白青得铁即化为铜。”白青是水胆矾。用铁从天然含铜水流中置换、提取金属铜在唐朝已开始,两宋时期已形成工业规模,当时称为“浸铜法”。由于蓝绿色的含铜水称为“胆水”,所得的铜称为“胆铜”。据宋代史书《宋会要辑稿》记载的当时东南各路九处产铜情况,仅韶州岑水场(今广东翁源县北)一处年产胆铜即达 80 万斤,各处之和多达 187.4427 万斤。

北宋元丰、元佑(1086~1094)年间,有一位富有经验的炼铜能手还总结编写了《浸铜要略》一书,可惜该书已佚传。但其后人编写的《浸铜要略序》今尚存世。除此之外,还有许多古籍记载了胆水炼铜的技术,如《宋会要辑稿》记述道:“浸铜之法:先取生铁打成薄片,目为锅铁,入胆水槽,排次如鱼鳞,浸渍数日,铁片为胆水所薄,上生赤煤,取出刮洗,钱(赤)煤入炉烹炼,凡三日方成铜。其未化铁,却添新铁片,再下槽排浸。”“三炼成铜,率用铁二斤四两而得铜一斤。”在金人南侵的南宋时期,随着国家衰落,胆水炼铜业也随之衰败^[1]。

1.1.2 西方铜湿法冶金的发展过程

西方最早的湿法炼铜厂出现在欧洲的匈牙利境内靠近西莫尔

尼兹(Schmollnitz)的一个矿山,15世纪时开始从矿水中置换回收铜。但是西方公认的湿法提铜厂鼻祖是西班牙的雷奥·廷托(Rio Tinto)矿,1752年起他们从含铜黄铁矿的浸取液中置换回收铜。

据记载,1854年西班牙的一项专利是焙烧-浸取-置换法生产铜。可能是由于焙烧产生的二氧化硫造成过分污染,20世纪初,他们开始发展并采用堆浸技术,尽管起初的目的是提高黄铁矿的品位,而不是提取铜。用石块铺成直径4~5m的堆底,他们当时已经认识到空气对硫化矿浸取的重要性,因此用石块在中间砌一个烟囱式的通风口,使空气流过矿石堆。矿石破碎至50~60mm,堆在空气通道周围直至9m高。硫化矿的燃烧使矿堆温度升高,必须使浸取液均匀地流过矿石,才能使温度控制在80℃左右,否则黄铁矿可能被点燃。经1年左右的浸取,铜的品位从3%降至0.3%。但是,黄铜矿需浸取3年才能完成。

为了降低浸取液中的高铁浓度,先将其流经一含辉铜矿的水池,最终溶液含Cu 4g/L, Fe^{3+} 1g/L, Fe^{2+} 20g/L, As 0.3g/L以及硫酸10g/L。溶液流经一系列木制大桶,其中堆放铸铁块。木桶定期清理置换产生的铜泥。从前级得到的铜泥含铜高达94%、砷低于0.3%;中间的含铜92%、砷0.3%~0.75%;后级含铜仅50%,砷高达5%。铜泥球团、干燥后用作火法炼铜的原料。

进入20世纪,随着铜的需求量日益扩大,人们开始重视铜矿表层的氧化矿的开发利用,湿法逐渐成为处理氧化矿的主要冶金方法,单体的生产规模也在逐渐扩大。在浸取技术方面有了长足的进步。处理低品位的氧化矿多采用成本低廉的堆浸方法,使生产规模急剧扩大。但是,甚至到60年代,主要湿法铜厂仍然采用溜槽作为置换反应器。虽然有所改进,如有的槽子底部为网格状结构,使生成的铜粉落入底部与铁分离。但是,生产方式仍然没有脱离几百年前形成的劳动强度很大的模式。特别是在敞开的溜槽中,溶液和置换用的废钢铁与空气接触面大,导致铁的氧化损失,每吨铜置换用铁消耗为2.3t,生产成本仍较高。

美国肯涅科特(Kennecott)公司发明的一种锥底形置换设备

(图 1-1)是一个很大的进步^[2]。含铜溶液从底部高速螺旋进入置换器,使产生的铜粉从铁屑上自动分离开来,跟随溶液上升。随着锥部扩大,溶液流动的速度下降,铜粉向下沉降。而这部分锥壁是网格,铜粉透过网格落入外层的收集桶,从底部收集。铁屑从置换器顶部用机械不断加入,使机械化程度大为增加。并且由于减少了溶液和铁屑与空气的接触,使生产每吨铜的废铁消耗量下降至 1.6t。置换槽外壳由木板制成,6~7m 高,直径 4~6m。锥部是不锈钢筒,高 4m,每分钟可通过 10m^3 的溶液,可以串联,也可以并联,能够适应大规模生产的需要。不过,置换产生的铜粉仍然仅是一种中间产品,尚需经过精炼才能成为高质量的精铜,每千克铜的精炼费用在 0.44~0.66 美元之间。

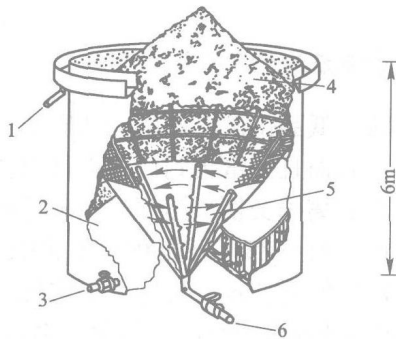


图 1-1 肯涅科特公司的锥底形置换设备

- 1—贫铜液出口;2—铜粉沉淀和收集区;
3—铜粉出口;4—铁屑;5—动态活性区;6—富铜液进口

置换过程中溶解在溶液中的铁返回到浸取堆上,亚铁逐渐氧化为高铁,水解后沉淀在矿石表面,往往对浸取有不良影响。留在溶液中的高铁离子返回置换工序时,又会增加铁屑的消耗。这些都是铁置换法的缺点。其优点是技术简单,易于掌握,因此,至今在小型生产中仍在应用。

黄铜矿是最主要的铜原生矿,多数铜精矿都含有这种矿物,是火法冶炼的主要原料。20 世纪 60 年代兴起的铜精矿硫酸化焙烧-