

内 容 简 介

铜是一种极为重要的有色金属。它性质优良，用途广泛，在国防建设和经济建设中占有颇为重要的地位，本书就是为促进铜冶炼闯出一条新路而编写的。

近年来，由于能源、资源以及环境保护等原因，湿法炼铜获得了非常迅速的发展。本书较全面地阐述了湿法炼铜的现有技术状况和水平，以及湿法炼铜的发展趋势。

本书共分六章：系统地阐述了湿法炼铜的概况，湿法炼铜的基本原理，硫化铜矿的湿法处理，氧化铜矿的湿法处理，混合复杂铜矿的湿法处理，从水溶液中回收铜或铜的化合物。在每种方法的介绍中，既介绍了过程的基础理论，也讨论了设备及工艺过程。

本书可供从事湿法冶金工作的技术人员、科研及设计工作者、大专院校有关师生参考。

湿法炼铜新技术

马荣骏编著

责任编辑：罗盛祖

· * ·

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1985年8月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：15.625 字数：359,000

印数：1—1,200

统一书号：15204·139 定价：2.65 元

前 言

铜是一种极为重要的有色金属。它性质优良，用途广泛，在国民经济建设中占有非常重要的地位。

人类炼铜的历史悠久，在生产实践中，创建了许多方法。根据这些方法的特征，通常把它们分为火法及湿法两大类。

迄今由于资源、能源及环境污染等问题，湿法炼铜发展颇为迅速，并可望成为今后炼铜的主要方法。根据我国发展有色金属的需要，为促进湿法炼铜在我国迅速发展，作者编写了这本书，以期对湿法冶金工作者能有所帮助。

本书收集了各国湿法炼铜的主要文献，对近代湿法炼铜进行了较为系统的介绍。全书共分六章，首先介绍了湿法炼铜的概况，阐述了湿法炼铜的基本原理，重点地叙述了硫化矿、氧化矿及复杂铜精矿的处理方法，最后一章讨论了从浸出液回收铜及其化合物的主要方法。

本书在编写中，得到了各级领导热情的鼓励。中国科学院学部委员、北京化工冶金研究所副所长陈家镛研究员及株洲冶炼厂(总工程师)王永青高级工程师曾审阅过原稿。一并表示感谢。

由于编者水平所限，书中错误难免，诚恳希望读者批评指正。

编 者

一九八三年三月

目 录

第一章 概述	(1)
第二章 湿法炼铜的基本原理	(18)
§ 1. 电位—pH图	(18)
§ 2. 金属硫化物浸出热力学	(31)
§ 3. 浸出过程的动力学	(35)
第三章 硫化铜精矿的湿法处理	(43)
§ 1. 细菌浸出	(44)
§ 2. 氧压硫酸浸出	(67)
§ 3. 铁盐及铜盐浸出	(77)
§ 4. 氨浸出	(112)
§ 5. 电化学法	(134)
§ 6. 焙烧—浸出—电解 (RLE) 法	(152)
§ 7. 腈化冶炼法	(166)
§ 8. 硫化铜的活化浸出法	(173)
第四章 氧化铜矿的湿法处理	(193)
§ 1. 原地浸出	(193)
§ 2. 离析法	(236)
§ 3. 酸浸法	(271)
§ 4. 氨浸法	(284)
§ 5. 浮选法	(299)
第五章 混合复杂铜矿的处理	(307)
§ 1. 硫化矿及氧化矿的混合矿处理方法	(307)

§ 2. 复杂铜精矿的处理·····	(315)
§ 3. 复杂铜锌矿的常压浸出·····	(328)
§ 4. 复杂铜精矿的高压浸出·····	(340)
§ 5. 海洋锰结核的处理方法·····	(359)
第六章 从溶液中回收铜或铜化合物 ·····	(365)
§ 1. 置换法·····	(365)
§ 2. 沉淀法·····	(380)
§ 3. 结晶及化合物析出法·····	(393)
§ 4. 电解法沉积铜·····	(404)
§ 5. 离子交换法·····	(436)
§ 6. 溶剂萃取法·····	(463)

第一章 概 述

众所周知，铜是重要的有色金属之一。铜的冶炼技术一直为世界各国所重视。从70年代以来，湿法炼铜得到了迅速的发展。尽管现在火法炼铜仍然占有绝对的优势，但从目前的趋势和长远发展来看，湿法炼铜具有很重要的意义，必须给予极大的注意。

火法炼铜的特点是处理高品位硫化铜精矿。它具有生产能力大、电铜质量好，利于回收金、银等特点。湿法炼铜最初是作为火法炼铜的补充而发展起来的。它主要用于火法不能处理的低品位氧化矿和尾矿。由于湿法炼铜技术的进步，迄今已发展到用湿法处理硫化精矿和复杂精矿。当前有充分的理由认为湿法炼铜在铜工业中，将是可与火法比美的重要方法。

据统计资料表明：1968年世界上用湿法生产的铜，只占铜总产量的3%，1972年增至12%，到1975年已上升至15%左右。从1963年到1973年间，美国用湿法生产铜的比例，由7%增加到20%。目前世界上湿法炼铜的大厂约50余家，其中美国就有20来家。世界上自1968年第一个使用溶剂萃取法炼铜的工厂投产以来，更加促进了湿法炼铜的发展。现在已相继建成了15个采用溶剂萃取法的湿法炼铜厂。按照目前湿法炼铜发展的速度，有人估计到80年代后期，湿法萃取生产的铜，将占世界铜总产量的三分之一到二分之一。因此将来的发展，有可能湿法胜过火法。

湿法炼铜获得迅速发展的主要原因是：

1. 溶剂萃取技术在铜冶金上的应用, 使湿法炼铜显示出一系列的优点。例如, ①可以从含铜低至 1~2克/升的各种浸出液中萃取铜, 经反萃取后可获得最佳的电解液, 改善了电积条件, 降低了电耗, 使铜的回收率高达93%以上; ②不消耗或少消耗酸, 并没有废液污染环境。因为溶剂萃取流程是一个闭路流程, 萃余残液可以用于浸出, 电积残液可以用于反萃取。在整个流程中没有废液尾弃, 酸的消耗很少; ③与置换法相比, 虽然投资较大, 但生产费用可减少50%, 所以在近代的湿法炼铜厂中萃取——电积法取代了置换法; ④使用溶剂萃取法回收稀散金属也较方便。

2 湿法炼铜适应了铜矿资源变化的需要。目前虽然硫化矿仍是主要的冶炼原料, 但是富矿越来越少, 开采品位越来越低。低品位硫化矿、复杂矿、氧化矿和尾砂将成为铜的主要资源, 而火法难以处理, 或根本无法处理这些资源。湿法则能经济有效地处理这样的原料。

3. 湿法炼铜技术不断发展, 在技术上取得了一些新的突破。例如, 细菌浸出已达成熟阶段, 应用不断扩大; 直接浸出硫化矿的阿比特法、氯化铁浸出法、塞梅特 (Cymet) 法的工业化; 以及LiX*型和Kelex**型等既价格便宜, 而对铜选择性又强的新型萃取剂的出现和应用, 都是湿法炼铜近十年来的重大技术进展。

4. 对于中、小矿山, 建立湿法炼铜厂具有很多优越性。例如, 减少了矿石的运输费用, 投资费用少; 与火法比较投资费用可减少 40%, 而设备费用可减少 90%, 并且易上马、见效快。

* LiX是Liquid ion exchanger (液体离子交换剂) 的缩写,

** Kelex是阳离子液体交换剂的缩写。

5. 能满足严格控制大气污染的要求。目前, 不管多么先进的火法炼铜厂, 都不同程度地存在着二氧化硫污染的问题。但是, 湿法炼铜厂不排出二氧化硫, 精矿中的硫以元素硫、硫化物或硫酸盐的形式回收, 故称之为无大气污染炼铜法。

湿法炼铜处理硫化铜精矿, 一般采用焙烧—浸出—电积流程。经过近几年的发展, 又研究了不少新方法, 已进行半工业试验的方法为: [4—7, 74, 193]

1. 谢里特—高登 (Sheritt Gordon) 法

该法为谢里特—高登矿山公司所研制。主要工序为: 加压氨浸—氢还原。[686]

2. 硫酸加压浸出法

为鲁奇 (Lurgi) 公司所采用。主要工序为: 加压硫酸浸出—电积。

3. RLE法

黑格拉 (Hecla) 采矿公司和道 (Dowa) 采矿公司采用。主要工序为: 焙烧—硫酸浸出—电积。

4. 石灰 (Lime)—RLE法

由美国矿务局 (US Bureau of Mines) 和南非国立冶金研究所 (NIM South Africa) 研制。主要工序为: 加石灰焙烧—硫酸浸出—电积。

5. 阿比特法

为安纳康达 (Anacoda) 公司研制和采用。主要工序为: 氨氧浸出—溶剂萃取—电积。

6. 塞梅特法

该法是由塞浦路斯冶金过程公司 (Cyprus Metal. Proc. Corp.) 与其他几个单位合作研究制定出来的。主要工序为: 破碎—氯化铁浸出—电积。

表1-1

几 种 湿 法

编 号	1	2	3	4
方 法	谢里特—高登法	阿比特法	硫酸加压浸出法(110℃)	硫酸加压浸出法(用冲击磨矿法活化)
硫 产 品	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 CaSO_4	同左	$\text{S} > 85\%$, 其余为 CaSO_4	$\text{S} > 85\%$, 其余为 CaSO_4
铁 产 品	Fe_2O_3 在浸出渣中	同左	同左	同左
黄一率 铜次(注1) 矿浸出的	90—95%; 渣浮选	$> 90\%$; 渣浮选	65%; 渣浮选	约98%
应用对象	混合硫化矿, 钙质脉石	同左	混合硫化矿	同左
技术状态	困难、已证实	简单、接近证实	困难、部分已证实	困难、部分已证实
每费用分 公斤用① 铜(美)(2) (3)	$3.6 + 4.3 + 1.8 = 9.7$	$4.9 + 4.3 + 1.8 = 11.0$	$2.0 + 0.7 + 1.8 = 3.7$	$2.0 + 0.7 + 1.8 = 4.5$

注(1) 所指的铜浸出率是一次浸出的近似浸出率, 即不包括由渣浮选得到浮选

(2) 费用计算标准: 电能0.8分/单位, 氧1.82美元/吨, 石灰21美元/吨 CaO ,

(3) 所列费用, 例如 $4.9 + 4.3 + 1.8 = 11.0$ 分/公斤。即代表 (空气 + 氧费用) + 料费在方法 8 的③中第二项费用是回收铁的耗电费用。

(4) 方法 6 的①中假定需要最大的石灰用量。方法 6 的②中假定石灰只是需要

炼 铜 的 比 较

5	6	7	8
RLE法	石灰—RLE法	塞梅特法	氯化铁浸出一萃取—电积法
100% H_2SO_4 或 H_2SO_4 溶液; 最终产品为 $CaSO_4$	$CaSO_4$ 在浸出渣中	$S > 95\%$	$S > 95\%$
大部分 Fe_2O_3 在浸渣中; 少部分呈 $Fe(OH)_3$ 沉淀	同左	金属铁	①阿曼(Amon)厂产 Fe_2O_3 ② $FeO \cdot OH$ 沉淀 ③金属铁
95—97%	95—97%	约80%; 渣浮选	约98%
氧化和硫化矿	混合硫化矿, 钙质脉石	混合硫化矿	同左
很简单、并已证实	很简单、但未证实	很困难、部分证实	困难、只是部分证实
$0.4 + 4.3 + 1.8 = 6.5$	$0.4 + 4.3 + 1.8 = 6.5$ $0.4 + 2.1 + 1.8 = 4.3$ 注(4)	4.2	① $2.1 + 2.1 + 1.8 = 5.2$ ② $2.7 + 1.8 = 3.7$ ③ $1.0 + 2.5 + 1.8 = 5.3$

精矿的浸出率。

燃料0.098美元/大卡, 压缩空气或氧的费用追加50%以将其他费用包括在内。

(石灰费用) + (电积费用) = 总费用。在方法8的①中第二项费用是阿曼厂的燃

量的一半, 另一半的中和作用由钙质脉石提供。

7. 氯化铁浸出一溶剂萃取法

由南非国立冶金研究所研制。主要工序为：破碎—氯化铁浸出—Lix萃取—电积。

8. 氯化铁浸出法

为美国矿务局、杜瓦尔公司 (Duval Grop,)、克明克公司 (Cominco Co.) 研制。主要工序为：破碎—氯化铁浸出—各种不同的方法回收铜。

9. 安纳泽德 (Anatread) 法

由特里德韦尔工程公司 (Treadwell Eng. Co.)、安纳康达公司制定的。主要工序为：硫酸化焙烧—浸出— SO_2 还原—铜的氰化物沉淀。

10. CSIRO 法

该法是澳大利亚联邦科学与工业研究组织 (CSIRO) 研制的。主要工序为：焙烧—硫酸盐浸出—向浸出液中加入亚硫酸氢镁—生成奇弗鲁 (Chevreul) 盐 ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 沉淀。

11. 腈化冶炼法

硫酸浸出氧化铜，金属铜或奇弗鲁尔盐—然后加入乙腈、丙腈或戊腈— CuSO_4 转变成 Cu_2SO_4 —用歧化或电解法回收铜。

除以上11种方法外，还有处于研究阶段的RLT法和浸出电积同时进行法。前者是由澳大利亚所研究，主要工序是：焙烧—浸出—热歧化；后者是美国帕威尔·普来特公司 (Power Plate. Co.) 正在研究的方法。该法的特点是：浸出和电积两个工序在一个特殊的电解槽内连续完成。又称为一步湿法炼铜。它是一种非常引人注目的新方法。如能工业化，是湿法炼铜又一重大进展。

文献曾对主要的几种湿法炼铜过程进行了比较，主要技术数据列出表1—1中。

现将表1—1所列方法分析如下：

1. 精矿的类型

当精矿中含有耗酸的碱性脉石（如钙质脉石）时，只能用氨浸法和石灰—RLE法。

表中所列方法，都能处理混合精矿（如Cu—Zn矿、Cu—Zn—Pb矿、Cu—Ni—Co矿）。湿法冶金比火法冶金优越得多的地方就在这里。用湿法处理复合矿时，借助于氨、硫酸盐、氯化物等很容易解决有用金属的分离问题。

在我国，表中所列方法有的已进行了研究。对低品位硫化矿的处理一般采用RLE法，并已工业化。对氧化矿的处理，则采用酸浸—溶剂萃取法。

2. 化学试剂的消耗费用

四种硫酸盐法（表1—1中的方法3、4、5、6）的浸出剂费用可以忽略不计。但在西方国家，随着石油和天然气日益短缺，从而浸出剂的价格会有升高。在南非由于有低廉的煤，氨的价格将会下降。但目前并不便宜。氨浸出法还缺乏实际耗量的数据，可能由于氨的价高，使每吨铜的成本费稍高。总的概念是，不论在那个国家，阿比特法的费用可能比谢里特—高登法低。如果 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为农肥出售，则可对消耗氨的成本有所补偿。

在评论中，对四种方法（塞梅特、氯化铜浸出、氧压氨浸、RLT法）进行了详尽的比较后，认为塞梅特法成本费用最低。

应该指出，化学试剂费用，在不同地方，不同国家是有差异的。应该根据当时当地情况来选取经济的湿法流程。

3. 脱铁方法及产出硫的状态

表中的3、4、7、8可得到元素硫。这几种方法所消耗的氧

只有产出硫酸盐那些方法（方法1、2、5、6）的30%左右。前一组方法获得副产品硫，在国内外都有销路。后一组方法的缺点是必须用石灰中和硫酸溶液，生成硫酸钙。硫酸钙仅可用于生产水泥。

对表中的费用比较，可再作如下几点说明：

(1)按照假定的氧和电能单价，就浸出的操作费用来说，阿比特法不比传统的谢里特——高登法优越。阿比特法的优点在于设备简单、氨损失较小、可采用溶剂萃取和电积作业。

(2)从表中所列费用可知，两种氨浸法（方法1、2）比其他方法的费用高得多。这主要是由石灰费用高造成的。在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 有销路的地方，因不要石灰中和，费用会降低。

(3)氨浸法以外的其他方法，在费用上没有多大差别。可根据其他因素，包括投资和化学试剂费用等因素作出选择。

(4)硫酸加压浸出法和氯化物浸出法可得到元素硫。

(5)塞梅特法的另一优点是铁可以出售。售价根据其纯度及使用目的而有所不同，如果铁、硫都出售，则塞梅特法就很有吸引力。

(6)在铁、硫都出售的前提下，用隔膜电解再生氯化铁的方法（方法8中），也是诱人的。它的投资费可能比塞梅特法还低。

4. 浸出液中铜的回收

在表中至少有6种方法（除方法1和7外）都采用传统的电积工序，从浸出液中回收铜。一般电积工序的费用占总投资的20—40%。

电解精炼耗电只是电积的15%左右，当包括铜在过程中的积压量时，电解精炼的投资就比电积的费用低不了多少。谢里特——高登法用氢沉淀铜粉的费用虽不清楚，但由氢价格可知，它不会比电积费用低很多。其优点在于产生的铜粉是一种特别

畅销的产品。安纳康达最初确定用溶剂萃取和电积，而不用氢沉淀法，意味着即使是在美国，电积法仍较便宜。

溶剂萃取法产出铜的纯度超过其他湿法，也超过火法。有机溶剂的补给费用并不高。这是由于萃取剂在水中溶解度极小，又能有效地回收。

美国旧金山的拜契泰尔 (Bechtel) 公司曾对几种湿法炼铜进行过实验室范围的研究。处理的对象是黄铜矿。各湿法过程所需的费用列入表1—2中。

表1—2 各湿法流程处理黄铜矿精矿的费用

湿 法 流 程	基建费用* (百万美元)	每磅铜的生产成本 (美分)			
		折旧费**	操作费	副产收入	净成本
1. 硫酸化焙烧—稀硫酸浸出—电积	31.0	5.3	6.8	3.3	8.8
2. 部分焙烧—氧压煮—电积	28.5	4.9	6.9	4.4	7.4
3. 氨空气浸出—氢还原	45.1	7.7	13.0	1.9	18.8
4. 氨氧浸出—氢还原	41.3	7.1	13.5	1.9	18.7
5. 氨氧浸出—溶剂萃取—电积	26.3	4.5	10.9	1.9	13.5
6. 氨空气浸出—溶剂萃取—电积	30.1	5.2	10.5	1.9	13.8
7. 氨氧浸出—氨络合物—电积	29.2	5.0	9.3	3.7	10.6

*规模为每天处理440吨黄铜矿精矿

**折旧费按每月1%计

湿法炼铜还必须解决以下几个问题：

1. 收率问题

湿法的铜收率还低于火法。由于在硫化矿中，大部分铜是以黄铜矿矿物的形态存在，而它的浸出非常困难。因此在湿法中，必须能够完全地溶解这种难处理的矿物，才能使湿法获得可与火法相似的回收率。

2. 贵金属回收问题

在火法炼铜中，金、银的收率可达到97—98%。湿法炼铜

中，由于贵金属分布分散，而且必须在湿法炼铜之外，用单独的流程处理。故目前湿法炼铜的金、银收率还不如火法炼铜高。这是应该迅速研究解决的一个问题。

3. 污染问题

显然湿法炼铜不产生 SO_2 ，解决了对大气污染问题。但是往往会带来废渣（火法也有废渣的问题）的堆放和废液的排放，如果处理不当，也会给环境的保护上带来很多困难。例如，在我国的一些小型湿法炼铜厂中，浸出残渣的处理，至今还是不能很好解决的问题。

4. 能量消耗问题

在冶金中的能量消耗问题，一直为人们所重视。尤其是在资本主义国家发生能源危机的今天，能量的消耗更加日益引起人们的注意。硫化铜精矿在火法冶金中所产生的热量，能自行满足过程中热能的需要。在对比之下，湿法冶金能量的消耗往往较高。为了使湿法处理硫化铜精矿得到飞跃的发展，必须在能量消耗上有所突破。

5. 设备与规模问题

在火法冶金中，尤其是新发展的几种火法炼铜，都向连续化方向发展。其特点是流程短，设备容积小，效率高，处理量大。湿法炼铜过程中工序较多，占地面积大，设备体积大，生产效率赶不上火法高。今后湿法炼铜应向自动化、连续化方向发展。湿法炼铜的规模可大可小（但不宜太小）。火法炼铜的规模较大。

6. 产品质量与成本问题

湿法炼铜的质量除溶剂萃取—电积产品胜过火法外，其他方法获得产品的质量往往较差。因此在产品质量与性能上必须加以提高。在处理高品位硫化精矿时，生产铜的成本火法较低，

故在湿法炼铜中，如何在这方面降低产品的成本，还要做出努力。

最近国内外均有文献报导了湿法炼铜的经济评价，铜的火法和湿法各工序投资比较，列出于表1—3；铜的火法和湿法冶金操作费用比较列出于表1—4。

表1—3 铜的火法和湿法各工序投资比较
(50000吨铜/年，1978年美元值)

湿法	单位：美元/年·吨铜	火法	单位：美元/年·吨铜
矿石准备	105	矿石准备(备料)	85
浸出/液固分离	420	熔炼	170
溶剂萃取	280	吹炼—阳极铸锭	510
金属回收(电积)	530	电积	360
浸出剂再生	170	烟气处理—酸厂	275
废料处理	105	和废料堆存	
公用设施和建筑	550	公用设施和建筑	550
合 计	2160	合 计	2225

表1—4 铜的火法、湿法冶金操作费用比较
(50000吨铜/年，1978年美元值)

项 目	湿法， 美分/公斤铜	火法， 美分/公斤铜
过程辅助原材料	7.05	2.05
燃料	7.05	2.05
电	8.16	2.99
劳动工资	16.31	27.98
投资有关费用	16.31	16.31
折旧	20.94	20.93
合 计	75.82	72.31

从表1—3及表1—4可见在投资上湿法比火法少，但在操作费用上火法比湿法为低。

在评价硫化铜精矿湿法处理的经济情况时，应该指出的是：乙腈炼铜法很有潜力，例如对5万吨/年的铜厂所需的投资费用低于火法工艺。

氧化铜矿湿法冶金的主要工序为：浸出、溶液净化和浓缩、从溶液中回收铜。采用湿法冶金处理氧化铜在经济上是合算的。为同样规模的火法炼厂投资的 $1/8 \sim 1/10$ 。湿法处理氧化铜矿，工艺过程和设备简单，因而生产成本也低。

近来在湿法炼铜的新展上，可以概括成如下几点：

1. 焙烧—浸出—电积法的应用不断扩大；
2. 氯化铜浸出法有了工业生产；
3. 三氯化铁浸出法在不断改进；
4. 塞梅特法的工艺流程继续完善；
5. 阿比特法又有了新的进展；
6. 加压浸出法的试验工厂已经投产；
7. 建成了用硝酸法处理铜精矿的试验厂；
8. s—c法完成了半工业试验；
9. 溶剂萃取法的应用不断增加；
10. 矿浆直接电解法正在积极研究；
11. 原地浸出、细菌浸出、选冶流程等正在获得工业应用。

下面介绍美国阿那迈克斯湿法炼铜厂。由该厂可使我们对湿法炼铜流程和设备的梗概有所了解。

美国阿纳迈克斯矿业公司亚利桑那州特温布特斯 (Twin Buttes) 的日处理一万吨氧化矿工厂，于1975年投产，现已达到设计能力。该厂采用搅拌酸浸、溶剂萃取、电积流程，从含石灰石的氧化矿中生产阴极铜，工艺流程见图1—1。

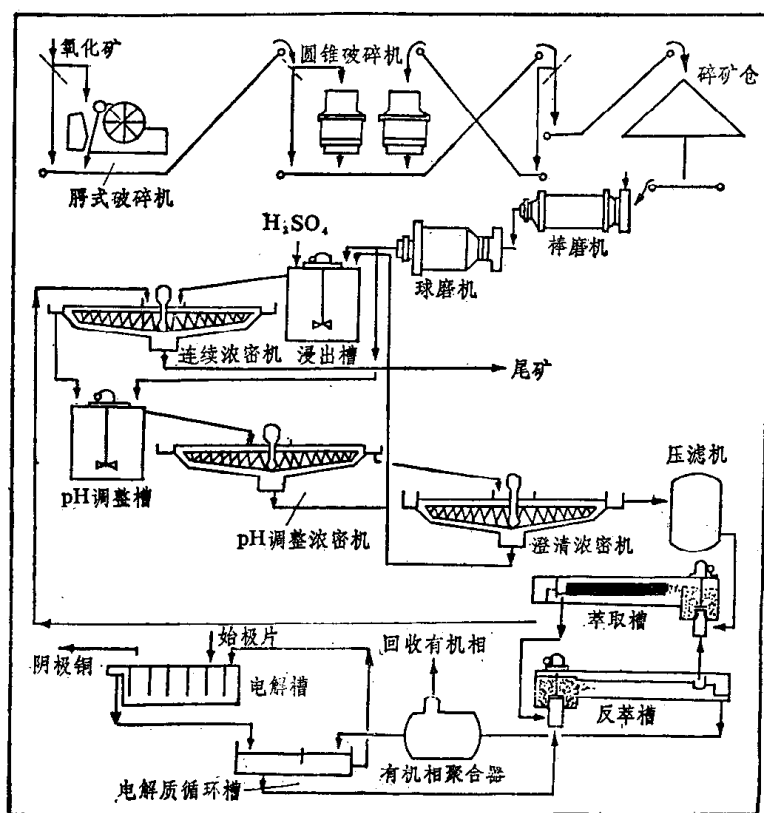


图1—1 阿纳迈克斯湿法炼铜厂的工艺流程图

破碎机都是标准设计的，由二个控制室进行操作，破碎机和筛子带有湿法收尘装置。在箕斗提升的受矿仓处喷水。转运点散发出来的矿粉尘送入湿式洗涤器内，收尘器中的泥浆用作湿法磨矿机所需要补充水的一部分。

每个作业线由开始操作的一台 3.51×5.64 米棒磨机和一台 3.81×9.14 米球磨机组成（见图1—2）。

在棒磨机中加水使其中的矿浆浓度保持为72%。在球磨机