

铜的湿法冶金物理化学

刘纯鹏 著

展 风 审校

内 容 提 要

本书概述了国内外近年来铜的湿法冶金的理论研究和生产工艺流程,从物理化学角度阐述和分析讨论了常见铜矿物的浸溶过程,着重联系铜化合物的主要成分、溶剂,用pH值-电位图进行分析,并指出浸溶过程的最佳条件,介绍了最近发表有关电解质混合溶液各组分的活度数据。书中还阐述了用硫酸化焙烧-浸溶法、低温硫化-浮法、加剂活化法、还原焙烧-氨浸法和离析-选矿法等联合工艺,处理难选、难溶的低品位铜矿的原理,以及浸出液净化分离的原理与方法、铜的电积和电解理论。

铜的湿法冶金物理化学

刘纯鹏 著

展 风 审校

责任编辑:高宝成

封面设计:赵一东

技术设计:范小芳

中国科学技术出版社出版(北京海淀区白石桥路32号)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京燕山印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米1/32 印张: 7.625 字数: 165千字

1991年2月第1版 1991年2月第1次印刷

印数: 1—1000册 定价: 9.10元

ISBN 7-5046-0210-8/TF·4

前 言

近年来，由于各国日益重视保护生态环境，节约能源和综合利用矿中有价金属，因此湿法冶金越来越显示其独特的作用。

本书首先概述了近年来国内外在铜的湿法冶金方面开展的理论研究和各种现行生产工艺流程；针对铜的湿法冶金中最重要的浸溶过程，从物理化学的角度分别阐述和分析了常见的铜矿物的浸溶过程，着重联系铜矿物的主要成分、溶剂，用pH值-电位图进行分析研究，并指出浸溶过程的最佳条件；还介绍了最近发表的有关电解质混合溶液各组分的活度数据。

书中阐述了用硫酸化焙烧-浸溶法、低温硫化-浮选法、加剂活化法、还原焙烧-氨浸法和离析-选矿法等联合工艺，处理难选、难溶的低品位铜矿的原理。

有关浸出液净化分离的问题，本书着重介绍了伴生元素铁分离和一步获取金属铜等方法的基本原理。

最后，针对铜的质量，本书从以下几方面阐述了铜的电积和电解理论：

1. 杂质砷、锑、铋在电解过程中的行为；
2. 电流在极板上的分布；
3. 电解铜的结晶理论。

由于作者水平的限制，疏漏之处难免，望读者不吝

指教。

本书的出版得到了昆明工学院冶金系、教材科的鼎力支持，承蒙北京矿冶研究总院高级工程师林青悉心评阅，昆明工学院杨显万教授提出宝贵的意见。特此深表谢意。

刘纯鹏

1989年10月于昆明

目 录

前 言

第一章 概 论

第一节	概述.....	1
第二节	湿法冶金理论研究工作.....	2
第三节	铜矿物在水溶液中的溶解度.....	5
第四节	各种硫化物的电化学性质.....	20
第五节	硫化铜矿浸溶工艺流程.....	29

第二章 浸溶过程物理化学

第一节	概述.....	37
第二节	电位-pH值方程式的计算.....	39
第三节	硫化铜矿的浸溶与电位-pH图.....	42
第四节	固-液反应的理论基础.....	50
第五节	氧化铜矿浸溶动力学.....	62
第六节	铜蓝 (CuS) 在酸性 $Fe_2(SO_4)_3$ 中的 浸溶.....	65
第七节	黄铜矿在酸性 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $FeCl_3$ 溶液中的浸溶.....	69
第八节	$CuCl_2$ 浸溶黄铜矿.....	79
第九节	浸溶过程的电化学现象.....	82
第十节	其他含铜物料的浸溶.....	100

4 1 7 8 4

第三章 铜矿的焙烧与其他方法的联合工艺

第一节	概述	113
第二节	硫化矿焙烧相平衡图	113
第三节	硫化铜(铜-镍)矿还原焙烧浸溶	124
第四节	加硫活化浸溶法	130
第五节	离析法	132
第六节	其他浸溶方法	137

第四章 净化分离

第一节	概述	142
第二节	水解选择沉淀法	143
第三节	高温焙烧水解选择分离法	157
第四节	硫化物选择分离法	160
第五节	置换分离法	163
第六节	铜电积(或称不可溶阳极电解)	171
第七节	SO ₂ 选择还原沉淀法	180
第八节	高压氢气选择还原法	184
第九节	浸出液中铜的萃取	191
第十节	离子交换提取铜	200

第五章 铜电解精炼

第一节	概述	208
第二节	铜电解的原理	209
第三节	砷、锑、铋等杂质的影响及控制	211
第四节	杂质在电解过程中的行为	215
第五节	铜电解中电流的分布	217

第六节	电解铜的结晶.....	221
第七节	结晶过程、电流密度及抑制剂的影响.....	229
参考文献	232

第一章 概 论

第一节 概 述

近年来，随着湿法冶金直接处理硫化矿的优点越来越明显，特别是由于环境保护、综合利用矿中有价金属和生产元素硫以及节能等原因，湿法冶金受到世界各国高度的重视。现将湿法冶金和火法冶金对比如下：

湿法冶金

常温或低温(80℃以下)操作，能耗低，部分或全部化学试剂可循环使用和回收；

硫转化为元素硫或化学试剂，如铵盐，硫酸高铁等；

要求矿石品位不高，利于提高选回收率，能处理低品位难选矿石，可合理利用资源；

能综合回收有价金属，反应混合熵小，因而金属与金属间的热力学分离趋势相当大；

火法冶金

高温操作，能耗高，化学试剂及熔剂难以回收；

产生 SO_2 ，污染大气，矿尘及烟尘率高；

要求矿石品位较高，处理贫矿不经济；

火法产品或中间产品中的金属分离较难，因而不易综合回收有价金属；

湿法冶金

低温操作，劳动条件较好，反应体系的容器可密封；

残渣含热量极少，经洗涤后溶剂损失很少，基本不产生反应气体；

冶金厂房和设备投资低。

火法冶金

高温操作，劳动条件恶劣，有害气体、矿尘及烟尘逸漏，难于密封；

大量抛渣的显热难以回收，炉气中的显热也只能部分回收；

冶金厂房和设备投资高。

工业规模硫化矿湿法冶金厂的概况见表1-1。

工业规模硫化矿湿法冶金厂

表 1-1

浸液试剂	主要金属	作业名称或公司	副产物
NH_3 溶液	Cu	阿尔贝塔(Arbiter)法	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
FeCl_3 溶液	Cu	色玛特(Cymet)法	元素硫
FeCl_3 溶液	Cu	狄法尔(Duval)法	元素硫
FeCl_3 溶液	Ni, Co	自由港(Free port)	
FeCl_3 溶液	Co	托昆普(Outokumpu)	
FeCl_3 溶液	Co	卡内亚(Calera)	
NH_3 溶液	Ni, Co	舍利特·高尔顿(Sherritt Gordon)	
HCl 溶液	Cu, Ni	鹰桥(Falcon bridge)	
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Cu	自由港(高压浸溶)	$\text{CaSO}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$

第二节 湿法冶金理论研究工作

近年来有关湿法冶金的理论研究工作十分活跃，学术会议论文集和国内外发表的论文内容新颖丰富，反映出当代湿法冶金的发展方向。值得提出的是，由于溶液萃取理论和新

萃取剂的研究成果，使湿法冶金的发展受到世界各国的重视。萃取的应用使湿法冶金在选择分离金属、净化精炼方面显示出明显的优越性，浸溶-萃取-电积是当今湿法冶金中值得重视的新工艺；各种硫化矿直接浸溶动力学的研究也是生产需要的。总之，了解湿法冶金的理论是掌握湿法冶金发展新动向和改进、革新现有生产所必须的。

一、常用电解质的活度

电解质活度在浸溶、净化和金属提取过程中具有实际意义。虽然在电解质活度的测定和数据的积累方面前人做了不少工作，但是对湿法冶金有用的数据，特别是混合液的电解质数据仍然有限。近年来H·马吉马(Majima)等测定了盐酸混合液电解质中 H^+ 、 Cl^- 及HCl的活度，将其应用于盐酸液中 Fe^{2+} 自发氧化为 Fe^{3+} 的动力学方程式中，在应用活度概念分析了非氧化性浸溶方铅矿、闪锌矿和氧化铜矿的浸溶速率方面都得到了圆满的结果。

最近还报道了 $H_2SO_4-CuSO_4-H_2O$ 、 $HCl-FeCl_3-H_2O$ 、 $H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ 及 $HCl-CuCl_2-H_2O$ 等水溶液中溶质的活度，这些对黄铜矿用酸及氨浸溶具有实际意义。

二、电位pH值图

结合浸溶、分离过程，研究了多组分体系的电位-pH值图，如硫化矿与 H_3O^+ 的反应体系的电位-pH值，其中如Cu-Fe-S- H_2O 系，Cu-Fe-S-Cl- H_2O 系，Cu-Fe-S- NH_3-H_2O 系，Ni-Fe-S- H_2O 系，Co-Fe-S- H_2O 系，Pb-S-Fe-Cl- H_2O 系以及Zn-S-Fe-Cl- H_2O 系等。

三、单体硫化物的浸溶

铜矿物中最常见的硫化矿物为黄铜矿($CuFeS_2$)、辉铜矿(Cu_2S)及斑铜矿(Cu_5FeS_4)，其中黄铜矿最难浸溶。近年来，

关于黄铜矿在酸性 FeCl_3 和酸性 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 溶液中浸溶动力学的报导甚多，已作为一种处理硫化矿的新方法在工业上应用。其他方法，如用 CuCl_2 在浓 NaCl 溶液中进行浸溶黄铜矿也值得重视。在这方面的理论工作，研究了温度、粒度、 Cl^- 活度以及 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 比值等对浸溶速率的影响。

四、高温水解除铁

含铜、镍、钴等的氧化物溶液在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 下，其中三价铁转化为 Fe_2O_3 ， HCl 及 H_2O 被脱除；在技术上也可以采取高压法(200°C 左右)处理上述溶液。在 200°C 条件下三价铁转化为赤铁矿的平衡 pH 值很小(约 $\text{pH}\geq 0$)。也可以采取喷雾焙烧的方法($300\sim 350^\circ\text{C}$)，使铁转化为 Fe_2O_3 ，而铜、镍、钴等金属仍然以水溶氯化物状态存在。文献中关于针铁矿除铁的研究甚多。其中对 $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ 脱水转化为赤铁矿(Fe_2O_3)的热力学研究以及影响其颗粒大小诸因素的实验数据具有实际价值。如诺那(Knona)等用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸取黄铜矿研究了 Fe^{3+} 沉淀特性的部分平衡模型。

五、萃取分离除铁

关于溶液萃取分离金属的研究，世界各国均十分重视，如研究 $\text{CuSO}_4\text{-H}^+\text{-Kelex100}$ -二甲苯体系的平衡以及溶剂萃取铜平衡的统计模型；Kelex100溶于二甲苯中，用它从酸性溶液中选择萃取 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 。在铜的湿法冶金中，这种螯合萃取剂是有发展前途的。如用Kelex100(7烷基-8羟基喹啉)萃取铜、应用 LiX (羟基肟类)和Kelex从大量含铁溶液中萃取铜是更值得重视的。鲍尔及夏普曼在应用Kelex100萃取铜时，测定过相关的萃取的平衡；卡尔本泰(Carpenter)等研究过 HCl 溶液萃取铜分离铁。采用Kelex100从铁溶液中萃取铜的优点是可控制的酸度大(pH 值小于1.5)，缺点是铁亦将

被萃取，但其速度极慢。因此，选择分离系借助于动力学因素。

六、置换分离提取金属铜

加铁置换铜虽然是一个古老的提取铜的方法，但因其简而易行，特别是HCl溶液还可以采用喷雾法回收HCl及 Fe_2O_3 ，因此，近年来一些国家均有研究铜置换的新报导；P. 斯蒂兰德 (Stickland) 等先后在 1971 年、1974 年研究过用镍置换铜；吕脱 (Reid) 及拜瓦士 (Biswas) 研究过用镍制取海绵铜， Cu^{2+} 浓度以及温度等因素对铁置换铜速率的影响；R. 纳德卡尔奈 (Nadkarni) 及伍德瓦士 (Wadsworth) 研究过用铁置换铜的动力学。以上例举的这些研究多在 70 年代以后进行的。这些方法可以处理含铜的镍溶液，因而具有实用价值。

七、铜电解及电积

铜电解精炼除生产技术上的改革，除提高机械化程度以及采用周期反向电解 (P.C.R.) 提高电流密度等外，还着重研究了电解铜质量和结晶机理。关于电积铜方面的研究有氟离子对电积铜质量的影响以及有机试剂对 $CuSO_4$ 溶液电积铜质量的影响等。浸溶-电积，萃取-电积工艺在一些工厂已取得生产上的成效。无电源电解铜也是具有价值的研究课题。

第三节 铜矿物在水溶液中的溶解度

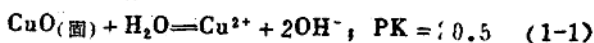
铜矿物 (氧化物和硫化物) 在水溶液中的溶解度，与酸度、温度、压力、粒度 (表面积)、氧化剂 (或还原剂) 种类以及是否搅拌等密切相关。如果仅从表面化学反应平衡体系的浓度来看，铜矿物的溶解度很小，溶浸反应速度很慢。特别是一些常见的硫化矿物，如黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿等虽在酸性溶液中能溶解，但较困难。因此，讨论铜矿物溶浸必须

联系湿法冶金可能提供的条件才具有实际意义。为了便于比较，下面分三种情况来讨论，即表面化学反应的平衡体系，常压加温溶解以及高温高压溶解。

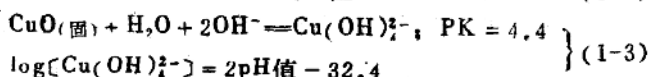
一、表面化学反应的平衡体系

各种铜的氧化物及硫化物在水溶液中的溶解度可以根据已有的溶度积常数进行计算，但由于各研究者所测数据往往有差别，甚至差别较大，因此，这种计算只是近似的。

氧化铜矿的溶解度：



$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 7.5 - 2\text{pH值} \quad (1-2)$$



$$\log[\text{Cu}(\text{OH})_2^{2-}] = 2\text{pH值} - 32.4$$

由于 Cu^{2+} 的水解，形成各种氢氧络合离子，其浓度与pH值的关系，由平衡常数求得。其计算方程式为

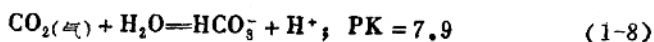
$$\log[\text{CuOH}^+] = \text{pH值} + \log[\text{Cu}^{2+}] - 8 \quad (1-4)$$

$$\log[\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}] = 2\text{pH值} + 2\log[\text{Cu}^{2+}] - 10.6 \quad (1-5)$$

$$\log[\text{Cu}(\text{OH})_3^-] = 3\text{pH值} + \log[\text{Cu}^{2+}] - 26.8 \quad (1-6)$$

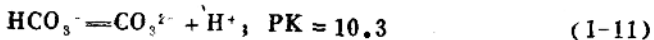
$$\log[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] = 4\text{pH值} + \log[\text{Cu}^{2+}] - 39.9 \quad (1-7)$$

如果平衡体系处在大气中，那么还应考虑 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系的平衡，则

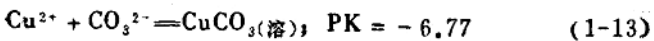


$$\log p_{\text{CO}_2} = -3.52(\text{纯空气}) \quad (1-9)$$

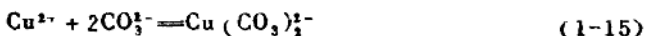
$$\log[\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 11.42 \quad (1-10)$$



$$\therefore \log[\text{CO}_3^{2-}] = 2\text{pH} - 21.72 \quad (1-12)$$



$$\therefore \log[\text{CuCO}_3] = 2\text{pH} - 14.95 + \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (1-14)$$



所以 $\log[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] = 4\text{pH} - 33.44 + \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (1-16)$

由反应方程式 (1-2~1-7) 及 (1-14, 1-16) 计算求得, CuO (固) 在水溶液中各种离子浓度与 pH 值的关系示于图 1-1。

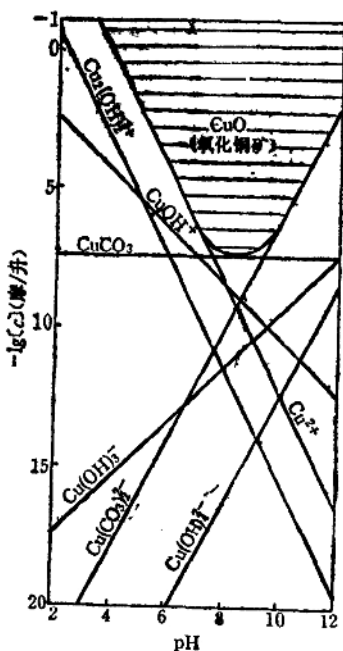
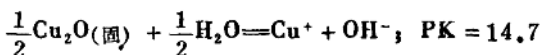


图 1-1 CuO 矿 $\log(c)$ -pH 图

从图中可见, Cu^{2+} 与 CuO 共存时, pH 值在 3~7 的范围, Cu^{2+} 离子的浓度大约为 $0.1 \sim 1 \times 10^{-7}$ 克/升。随着 pH 值增大到 8 左右转变为 CuCO_3 与 CuO 共存, 此时 Cu^{2+} 浓度降至

3.98×10^{-8} 克/升。如 pH 值再增大，则 Cu^{2+} 消失，代之以 $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 离子与 CuO 共存， $\text{pH} \geq 12$ 时， CuO 析出。若在强碱性溶液中则生成 CuO_2^{2-} 。

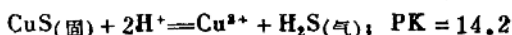
赤铜矿的溶解：



$$\log[\text{Cu}^+] = -\text{pH} - 0.70 \quad (1-17)$$

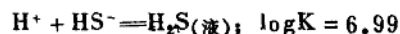
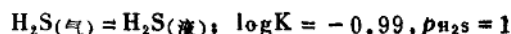
亚铜离子在 pH 值等于 2~11.85 的范围内极易氧化为 Cu^{2+} ，因此， Cu_2O 表面逐渐转化为 CuO （在空气条件下），在此情况下， Cu^{2+} 水解反应与上述 CuO 溶解反应相同。各种水解络合离子仍可照上列方程计算求得。

铜蓝 (CuS) 的溶解：

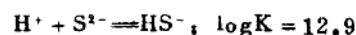


$$\text{所以 } \log[\text{Cu}^{2+}] = -14.2 - 2\text{pH值} - \log p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1-18)$$

H_2S - H_2O 系的平衡：



$$\log[\text{HS}^-] = \text{pH值} - 7.98 \quad (1-19)$$



$$\log[\text{S}^{2-}] = 2\text{pH值} - 20.88 \quad (1-20)$$

随着 $p_{\text{H}_2\text{S}}$ 值的不同， Cu^{2+} 浓度也不同。例如 $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -14.2 - 2\text{pH值} \quad (1-21)$$

当 $p_{\text{H}_2\text{S}} = 10 \text{Pa}$ ($p_{\text{CO}_2} = 10^{1.48} \text{Pa}$) ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \times 10^5 \text{Pa}$) 时，在不氧化的前提下，由式(1-18)得

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -10.2 - 2\text{pH} \quad (1-22)$$

当 $p_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-10} \text{Pa}$ ，同样由式(1-18)得

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = -4.2 - 2\text{pH} \quad (1-23)$$

按式(1-23)并同样应用式(1-2~1-7)及(1-14,1-16)计算出铜蓝溶解及各种氢氧络合离子与pH值的关系,见图1-2。

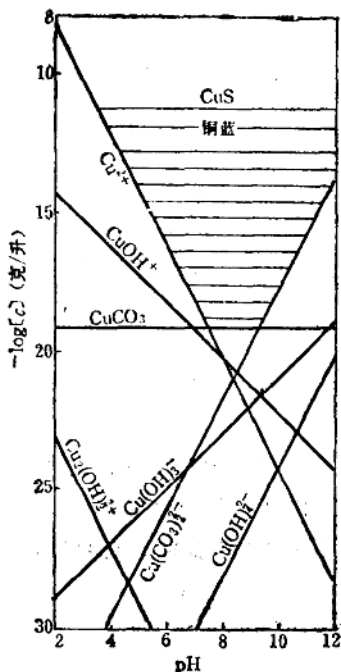
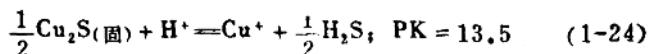


图 1-2 铜蓝溶解度图($p_{\text{H}_2\text{S}}=10^{-5}\text{Pa}$, $p_{\text{CO}_2}\approx 10^5\text{Pa}$)

从图1-2看出, 虽在酸性溶液中, 但 Cu^{2+} 浓度仍比 CuO 溶解的浓度小。

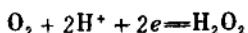
辉铜矿的溶解:



在pH值在2~11.85的范围内, Cu^+ 及辉铜矿表面均将迅

速受氧化生成 Cu^{2+} ，并在表面上生成铜蓝矿，这主要是与大气接触造成的。

1. Cu^+ 的氧化 在 $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ 系：



$$E = 0.682 - 0.059\text{pH} + 0.0259 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{H}_2\text{O}_2)} \quad (1-25)$$

当 $p_{\text{O}_2} = 0.21 \times 10^5$ 帕，选定 $p_{\text{O}_2}/(\text{H}_2\text{O}_2) = 10^6$ ，则由此得水溶液中氧电位与pH值的关系式：

$$E = 0.837 - 0.059\text{pH} \quad (1-26)$$

再根据 $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ ， $\log K = 2.7$ ， $E^\circ = 0.16$ 伏；于是得到 Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} 的电位与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 浓度比值的关系统式：

$$E = 0.16 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

当 $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] = 1$ ，则 $E = E^\circ = 0.16$ 伏，即 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$ 体系的电位与 $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{O}_2$ 体系电位相等，表明 Cu^+ 实质上在溶液的pH值在11.85以内已开始氧化为 Cu^{2+} 。

2. 辉铜矿表面氧化为铜蓝矿 按反应：



由反应(1-29)得

$$E = 0.530 + 0.0295 \log (\text{Cu}^{2+}) \quad (1-30)$$

将式(1-30)代入式(1-26)比较，可知pH值在2~11.5的范围内，氧化反应能够进行。而电位 E 只取决于 Cu^{2+} 的活度（因反应产物 CuS ， S 均为固态）。可以认为当辉铜矿的氧化电位与硫的活度及 SO_4^{2-} 活度均无关时（即析出之硫不再继续被氧化），则辉铜矿表面上经常覆盖一层铜蓝。

从上面的计算和讨论可知，铜的氧化矿物在稀酸溶液