

国外铜冶金文集

北京有色冶金设计院 编译
北京矿冶研究院

这是一本译文集，收集了最近几年国外书刊上发表的有关铜冶金的文章 30 篇，其中包括常压与加压浸出、高压氢还原、萃取、细菌冶金、离析法、反射炉熔炼、闪速熔炼、连续炼铜、虹吸转炉、高电流密度电解等技术与工厂实践经验，可供从事有色冶金工作的工人、技术人员、干部与教学人员参考。

由于这些文章都是国外技术经验，读者应当遵照毛主席“洋为中用”的教导，结合我国的实际需要，批判地吸收其中有益的东西，创造性地运用到生产实践中去。

国外铜冶金文集

北京有色冶金设计院 编译
北京矿冶研究院

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
中国青年出版社印刷厂印刷

*

开本 16 印张 18 3/4 字数 428 千字
1973 年 8 月第一版 1973 年 8 月第一次印刷
印数 00,001~7,000 册
统一书号: 15062·3044 定价(科五) 1.76 元

目 录

近年国外铜冶炼技术发展概况	1
---------------------	---

湿 法

液体离子交换法在湿法炼铜中的第一次工业实践	8
采用碳酸氨络物法生产铜	20
铜、铅、锌硫化矿某些加压浸出方法	38
利用铁氧化细菌的循环浸出方法	48
铜矿废石堆浸溶解过程的化学——细菌在浸出过程中的作用	56
用三氯化铁浸出黄铜矿精矿回收铜、铁、硫	65

火 法

门特伊莎工厂铜冶炼实践	72
美国犹他铜厂反射炉操作	85
伊鲁冶炼厂转炉生产实践	96
日本佐贺关铜冶炼厂最近的发展	104
直岛冶炼厂的设计及建设	114
日本足尾冶炼厂闪速熔炼实践	121
日本主要铜冶炼厂的工艺流程与烟气制酸情况简介	143
沃克拉连续炼铜法	149
诺兰达连续炼铜扩大试验	159
关于连续炼铜的几个问题	167
从黄铜矿精矿连续炼铜的物理化学	174
虹吸式炼铜转炉及其操作情况	183
· 离析法最近的进展	189
· 铜的托尔考离析法的动力学分析	194
从深海锰瘤中回收铜、镍、钴、铝	211

电 解

铜电解车间在设计和操作方面的发展	217
一个理想的铜电解厂的发展趋势	237
关于高电流密度铜电解槽的发展	245
铜电解精炼中应用周期反向电流	253

周期反向电流技术在赞比亚木富里腊铜电解厂的应用263

离子交换膜在铜电积中的应用274

用流态化床沉淀铜电解液中硒的流程277

设 备

冶金操作中熔融金属的电磁输送286

附 录

单位换算表292

近年国外铜冶炼技术发展概况

1970年国外的粗铜产量，据不完整的统计约644万吨，比1960年的428万吨增长50%。1970年的精铜总产量约725万吨，比1960年的430万吨增长68%以上。

六十年代国外铜的生产，大部分是用火法生产的，湿法产铜大约占10%。

十年期间，虽然科学技术在不断地发展，原料在变化，但传统的反射炉、鼓风炉炼铜流程，仍占有主要地位。根据美国发表的一篇论文中叙述，由于铜冶炼成本，只占从矿石中产铜总成本的10%（更确切来讲是8~15%，视原料中铜品位为30~10%而异），所以对发展冶炼技术的兴趣不大，而每节省一分钱的矿石成本，却可从每吨金属铜中获得一美元的利润。

虽然如此，为适应原料的变化，增产的要求，迫使一些生产企业，不得不对已有工艺流程进行一些改造，对部分设备实行更新，从而发展一些冶炼技术。但是，这类技术，其中有些是为延续生产的权宜措施，因此，具有很大的局限性。从技术本身来讲，也很不完善。比如，日本四阪岛的密闭鼓风炉熔炼，精矿的转炉吹炼等。

六十年代，由于公害问题已成为资本主义生产发展的障碍，迫使一些企业采用新的工艺流程，同时，开始研究根本变革冶炼工艺的途径，因而发展了铜冶炼技术。在过去的十年期间，已具有相当的工业规模的实践。比如，闪速熔炼、连续炼铜与湿法浸出炼铜等。

此外，由于资源品位的逐年下降，使得一些国外的冶金工作者，开始着眼于适应低品位资源与难处理的资源的工艺。比如，发展细菌冶炼技术，以加速湿法浸出过程，充分利用资源；采用离析法处理难熔氧化矿；研究处理海底锰瘤的技术，综合回收铜、镍、钴、钼，以扩大资源范围。

这就是十年来国外铜冶炼技术发展情况的总概括。本文下面综述的国外冶金技术发展情况，都是在这样的背景下的技术发展，用辩证唯物主义观点与历史唯物主义观点，批判地对待。

反射炉熔炼

由于选矿技术的发展，铜精矿品位的提高，使得有可能在不变更原有工艺设备的条件下，用反射炉直接熔炼生精矿。近年来，反射炉熔炼不经焙烧的生精矿的趋势继续增加，美国、智利、加拿大50%以上的铜都是炼生精矿产出的。美国最大的犹他炼铜厂（生产能力每年25万吨铜）在六十年代进行了改建，把原来的十多台焙烧炉全部拆除，改炼生精矿，同时把反射炉扩大到37米长、11.4米宽。赞比亚70%以上的铜都是炼生精矿产出的。炼生精矿的优点是取消焙烧系统，基建费减少10~15%，渣含铜低，回收率提高3~3.5%，如赞比亚粗铜回收率为97.5~97.8%，苏联巴尔喀什反射炉回收率97.7%。

但是，反射炉熔炼的最大问题是热耗问题。据国外统计，平均熔炼一吨矿石，需1,500,000大卡燃料，若以此为基础，则熔炼含铜10%的精矿，每吨金属铜的燃料热值约为15,000,000大卡，含铜30%的精矿为5,000,000大卡，含铜40%的精矿则为

3,750,000 大卡。所以生精矿反射炉熔炼是有条件的。

反射炉熔炼的烟气中的 SO_2 气体难以回收，是众所周知的，这是反射炉熔炼比较难克服的缺点。但据报导，日本反射炉采用富氧，烟气 SO_2 浓度提高到 3%，在硫酸厂采取措施后，烟气全部得到利用。

鼓风炉熔炼

日本 14 家铜厂目前仍有 5 家用鼓风炉，都是老厂，而且规模较小，鼓风炉总能力只占日本总能力 12%。在扎伊尔、澳大利亚、苏联、挪威等国，也有一些工厂采用鼓风炉。日本四阪岛厂曾用密闭鼓风炉处理混捏的精矿。日本四阪岛的密闭鼓风炉是老厂改建的，对解决烟害问题起到一些作用。但这种方法需要块矿配合，对精矿性质的适应性较差，烟气质量不好，硫酸厂处理的烟气量大，投资大，硫酸成本高（据最近的报导，四阪岛密闭鼓风炉已经拆除）。

电炉熔炼

在瑞典、芬兰、挪威等水电便宜的国家，有几家采用电炉的炼铜厂。瑞典伦塞尔厂电炉功率 1.2 万瓩，处理热焙砂和干精矿，单位生产率 4.3 吨料/米²·天，单位电耗 394 度/吨料，电极单消 1.54 公斤/吨料。保加利亚皮尔多普厂电炉功率 3500 瓩，处理热焙砂，单位生产率 6 吨料/米²·天。据报导，赞比亚准备在卢安西亚厂建一座功率 3 万瓩的电炉，1969 年开始建设，当时预计两年半建成。

据报导美国一些炼铜企业由于当地颁布了新的防止污染的法律，被迫计划采用电炉以取代反射炉熔炼，解决公害问题。此法即是铜精矿死烧，使硫全部进入烟气而加以回收，焙烧矿用炉进行还原熔炼而得金属铜。奥地利已有此法生产的工厂。但是，电炉熔炼要比反射炉熔炼成本高，每磅贵 1/2 美分。

闪速熔炼

最早采用闪速熔炼法炼铜的是芬兰哈里亚伐耳塔厂（1949 年，热风闪速熔炼）和加拿大铜崖厂（1953 年，纯氧闪速熔炼），这两家工厂情况大致如下：

芬兰哈里亚伐耳塔厂的闪速熔炉圆筒形，高 7.4 米，内径 3.7 米，下方是一个矩形的沉降池，内长 16.8 米，宽 4.5 米，高 1.8 米。炉料和 500~550°C 热风从顶部喷入，烧重油，重油耗量占料量的 4~5%。精矿含铜 20%、硫 33%，冰铜品位 60%，渣含铜 1~2%，炉渣还需经过一次电炉脱铜。铜的熔炼回收率为 96~97%。炉气含二氧化硫 12%，经锅炉和热交换后，生产硫酸。

加拿大铜崖厂炉子外长 21 米，宽 7.3 米，用水平燃烧器喷入工业纯的氧气，给氧是自动控制的。冰铜品位 45%，渣含铜 0.48~0.74%，由于炉气中 SO_2 浓度很高，生产液体 SO_2 ，主要销售于造纸工业。

日本 1956 年开始采用闪速熔炼，当时只有足尾冶炼厂一家，但到目前为止，除足尾外，又有小坂、东洋、佐贺关等四家采用闪速熔炼。目前闪速熔炼生产能力占日本产铜能力 41% 以上。

美国第一个采用闪速熔炼的工厂是马哥玛铜厂。目前已将闪速熔炼用于镍工业与制硫

工业。一些研究单位正考虑将闪速熔炼与固定式顶吹转炉与回转式顶吹转炉联结起来，使之更加完善。据报导，美国的冶金工作者认为闪速熔炼是解决公害问题的途径之一。

精矿的转炉吹炼

目前国外应用此法的有日本的山立厂和美国的犹他厂。

日本山立厂以前是用鼓风炉炼铜，1951年在修建一台反射炉来取代鼓风炉时，迫使他们进行精矿转炉熔炼试验。1958年建成氧气站，1959年开始转炉富氧鼓风吹炼生精矿，把鼓风炉作为辅助设备，用来供给开始吹炼时所需的液态冰铜，固体炉料主要在转炉加入。该厂共有长6.15米、直径2.8米的卧式转炉5台，常用3台。氧气站能力2000米³/小时，供给95%的工业氧气，鼓风富氧30~40%。转炉渣含铜4~6%，配合以磁选和浮选，减少铜的损失。硫回收率：鼓风炉75.1%，转炉80.8%。铜回收率98.6%。据报导，该厂现已改用闪速熔炼流程。

美国犹他厂1969年进行了转炉富氧鼓风吹炼生精矿的工业试验，鼓风富氧29%，湿精矿（含水须小于10%）直接加入转炉吹炼，使该厂铜产量增长8%，达到日产粗铜771吨，硫酸日产量从1270吨增至1542吨。每吨工业氧气可处理6.5~10.5吨精矿。吹炼过程中，磁性氧化铁无显著增加。转炉烟气中二氧化硫含量从4~4.5%增至6.5~9.5%，烟尘率从1.74%增至2.38%，渣含铜从4.8%降到3.8%。根据试验结果，决定该厂所有的9台转炉（长9.15米，直径3.96米）全部改为富氧鼓风吹炼生精矿，原有的三座大型反射炉只开两座。该厂1969年已建成日产氧气363吨的氧气站，其中227吨供给转炉。

但是，据报导，富氧直接熔炼生精矿，在经济上的效果并不很显著。美国采用富氧转炉熔炼实践证明，生产成本因流程简化，每吨成本可降低10美元，但氧气费用却为8.5美元。

离析法

离析法的现象很早就已被发现，但直到1970年才以托尔考法（TORCO Process）应用于工业。托尔考一辞是难熔氧化矿处理的英文字头缩写。托尔考法在1960年开始在意大利的米兰做10吨/日规模试验，1965年又在赞比亚罗卡纳开始454吨/天规模的半工业试验。1970年8月，赞比亚用此法生产了4383吨铜（按精矿中的铜计），精矿含铜59%，铜回收率94.7%。此外，毛里塔尼亚正在撒哈拉沙漠中的阿克朱耶特地方建设一座年处理能力为90万吨矿石的工厂。其工艺流程及指标如下：含铜2.7%的矿石破碎后干式自磨，然后干式磁选以分出占矿量17%的磁铁矿，此时铜的损失很少，非磁性部分在760~850°C进行沸腾加热，然后直接卸入连在一起的竖式离析室，在此加入2%的煤和0.5%的食盐，进行离析反应，所得热焙砂以水骤冷制浆，然后浮选，获得含铜60~70%、金50克/吨的精矿，铜回收率89~92%（85~95%），银也大部分进入精矿中。

目前，托尔考离析法还处于发展阶段。国外一些研究工作，一方面从事机理上的探讨，一方面把方法推广应用于各种不同金属的各类矿石。

连续炼铜

连续炼铜是将焙烧、熔炼、吹炼合并在同一设备中连续冶炼，从而强化了冶炼过程，

缩短了工艺流程,节约了建设投资,提高劳动生产率,便于硫的综合利用,减少了烟害。目前,这种方法还处于试验阶段。在国外,有三个类似的方法同时进行试验。这三种方法是:澳大利亚的沃克拉法,加拿大的诺兰达法与日本三菱 I H I 法。沃克拉法的炉渣与冰铜在炉内的流向是相反的,诺兰达法则是顺流的,而日本三菱的方法则是用三个单独而相互连接的炉子。

沃克拉法是在 1963 年开始进行试验的,先在新南威尔士的考克·格瑞克进行小型的试验。1967 年在肯布拉港建半工业试验工厂,1968 年 7 月开炉,取得初步成果。据报导肯布拉港试验厂生产能力已达 100~140 吨/日,在处理含铜 21.8% 的精矿,可得 98.8~99.7% 品位的粗铜,渣含铜可稳定在 0.25~0.3% 之间,最高为 0.8%,烟尘率 2~5%,烟气中 SO_2 浓度为 9~12%,烟气中游离氧在 0.5~0.2% 之间。最近报导,采用富氧吹炼时烟气 SO_2 浓度可达 9~14%,游离氧为 0.5~1%,可直接还原成元素硫。风管寿命由 20 小时增至两星期,可望达到一个月,经济寿命为 5 天。铜回收率为 97.8%,按 8 万吨铜/年规模计算的耗热量为 63 万千卡/吨精矿。大型厂规模年产铜 25,000~40,000 吨,最终规模为 10 万吨/年。与采用一般流程的工厂比较,可省投资 25~35%。1968 年 3 月,加拿大魁北克省诺兰达的霍恩冶炼厂建了连续炼铜的半工业连续转炉。炉子结构和一般卧式转炉相似,但较大,精矿从一端加入。半工业规模为 100 吨精矿/天。炉子内部尺寸为 $\phi 2.15 \times 10$ 米,加入之精矿须制粒,粒度为 13~25 毫米。13 个 $\phi 2''$ 的风口,送风量为每个风口 0.21~0.24 米³/秒,风压为 1 公斤/平方厘米,开 8 个风口即可处理 100 吨精矿/日。烟气 SO_2 浓度为 7~8%,烟尘率为 5%。耗热量按日处理 800 吨精矿计算为 85 万大卡/吨矿。出炉炉渣含铜高达 8~12%,进行浮选,浮选精矿品位 50~60%,尾矿含铜 0.5%,损失 1.6% 的铜。1971 年初决定建大厂,规模为 800 吨精矿/日,相当于 70,000 吨铜/年,炉子尺寸为 $\phi 4.25$ 米 $\times$ 21.34 米,计划于 1973 年初投产。

日本在 1964 年开始连续炼铜的试验。1969 年三菱公司在小名滨炼铜厂建设第一台半工业试验炉,第一台试验炉的能力为粗铜 500 吨/月,现在的试验炉生产能力为粗铜 1,500 吨/月。

日本的连续炼铜炉,实际上是三座炉子,第一个炉子是熔炼炉,加料是精矿与熔剂,产出是炉渣与冰铜;第二个炉子是造渣炉,由第一个炉连续流来的冰铜在炉中与熔剂造渣,产出渣与白冰铜,渣返回熔炼炉,而白冰铜连续流入第三个炉子;第三个炉子是造铜炉,把白冰铜连续吹炼成粗铜。

深海锰瘤

美国肯耐特铜公司为了掠夺深海锰瘤资源,曾进行深海锰瘤的熔炼试验。采用优先还原法电炉熔炼结果,取得含铜 13%,含镍 25%,含钴 3%,含钼 1.15% 的纯合金,铜的实收率为 81.6%,镍为 98.4%,钴为 98.2%,钼为 93%。从冶金观点来看,锰瘤资源利用的关键在于深海采矿。

转炉吹炼

为了解决转炉烟罩漏风问题,提高转炉烟气 SO_2 浓度,比利时的荷波肯公司发展了一种虹吸式转炉,即将烟道直接接于转炉上,烟道接于紧靠转炉一端的上方,然后向下垂直

转弯，在垂直烟道的下端接一水平圆烟道，此烟道与转炉同圆心，以活接头与大烟道相联结，使固定在转炉上的烟道可和转炉一道自由转动，由于固定在转炉上的烟道象虹吸管，故取名虹吸管转炉，开一台转炉时，烟气 SO_2 浓度为 $8\% \pm 1.5\%$ ，开两台时为 $9\% \pm 1\%$ 。据报导，美国已从比利时引进这一技术。

电 解

1969年，日本有两家铜厂（日立和佐贺关）采用了周期反向电流电解，用可控硅整流器作为电源，自动脉冲相位转换器进行控制，使电流密度提高到 410 安培/米²，因而提高了生产率，两家工厂的电铜月产量都增加了 1000 吨。指标：电流效率 94.4%，单位电耗 426 度/吨电铜。但对阴极质量问题，缺乏更具体的报导。

此外，美国科罗拉多学校研究发展一种高电流密度电解槽，采用新的电解液循环方式，把电流密度提高到 750 安/米²以上。预计这种电解槽可适用于电解精炼，也适用于不溶阳极电解。如在工业采用，可节省大量投资。

有 机 萃 取

以往从堆浸浸出液中提铜主要采用铁屑置换，近年来有些工厂已改为有机溶剂萃取，有的应用搅拌浸出的工厂也开始采用有机溶剂从浸出液中萃取铜。目前采用的有机溶剂是 LIX—64（5—Alkyl—、2—Hydroxybenzophenoximes，5—烷基—、2—羟基二苯酮肟），这种溶剂对铜的选择性比较强，适合于从贫液中提取铜。

美国兰鸟厂 1968 年 4 月改用有机溶剂萃取法从堆浸浸出液中提铜，堆浸作业进行 100～180 天，浸出液含 Cu 4～5 克/升、Fe 22～23 克/升、 H_2SO_4 3～5 克/升，把 LIX—64 溶解在煤油中（萃取剂浓度为 7.4%），进行多段逆流萃取，再用废电解液进行反萃取，不溶阳极电解，产出纯度 99.9% 的电铜。该厂日产电铜 13.6 吨（年产量约 4500 吨），改用有机溶剂萃取后，每吨铜的硫酸消耗量降低了 2.5 吨。

美国巴格达德新厂 1970 年 6 月投产，也是应用 LIX—64 从浸出液中提铜。该厂日产电铜 18.6 吨（年产量约 6000 吨），浸出液含铜仅 1 克/升左右，用 LIX 进行四段萃取，二段反萃取。该厂从浸出液到电铜的铜回收率约 98%，每吨电铜消耗：有机溶剂（LIX—64 加煤油）167 升，硫酸 2.2～7.5 吨。

赞比亚恩昌加铜厂是应用常压硫酸搅拌浸出工艺的水冶厂，该厂目前还在建设一个有机溶剂车间，采用的溶剂也是 LIX—64，处理低品位氧化铜精矿的浸出液，每天从浸出液中萃取 190 吨铜。第一期工程已完工，每年产铜 20,000 吨，1972 年全部建成。

铜 粉 的 生 产

用高压氢还原的方法生产铜粉是适应粉末冶金的需要发展起来的，包括氨浸—高压氢还原（美国堪萨斯厂）和酸浸—高压氢还原（美国巴格达德厂），原料是沉淀铜和废杂铜。

美国堪萨斯铜厂 1954 年投产，应用常压氨浸—高压氢还原工艺处理废杂铜和沉淀铜，年产铜粉 2088 吨。

原料先经预处理，除去焊锡和绝缘材料，然后在回转浸出槽中用氨—碳酸铵溶液浸出，浸出温度 49～60℃，铜呈氨络物进入溶液，浸出液含铜 140～160 克/升，其中 Cu^+

约 100 克/升, Cu^{2+} 约 50 克/升。滤液中含有一些铅和锡, 由加入磨细的天然天青石 (不纯的硫酸锶) 来除去。氢还原作业在卧式搅拌高压釜中进行, 氢还原温度 204°C , 总压 63 公斤/厘米², 不需要结晶催化剂。

还原尾液含 Cu^{+} 1.5 克/升, Zn 10 克/升, 一部分溶液煮沸以回收 NH_3 和 CO_2 , 并返回浸出工段使用。在煮沸过程中也同时沉淀出碳酸锌, 过滤后洗涤、干燥、出售。

铜粉洗涤、干燥, 铜粉中含的碳在干燥过程中氧化除去, 干燥后约含碳 0.07%、氧 2.5%, 在 $590\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 在氢气流中烧结, 烧结后含碳约 0.02%、氧 1% 或更低, 烧结饼磨碎、筛分, 生产出各种等级的铜粉。

美国巴格达德铜厂 1966 年投产, 应用常压酸浸—高压氢还原工艺处理沉淀铜, 设计能力年产铜粉 8250 吨。

沉淀铜成分 (%) : Cu 82、 Fe 2.6、 Pb 0.4、 Sn 0.07、酸中不溶物 0.5。每批处理沉淀铜 15 吨, 用含 H_2SO_4 130 克/升、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 125 克/升的还原尾液制浆, 矿浆固体占 50%, 送空气搅拌槽浸出, 浸出温度 82°C , 时间 4 小时, 浸出终了 pH2, 浸出液含铜约 90 克/升, 过滤后送氢还原。

高压氢还原在两台卧式高压釜中进行, 机械搅拌, 每台容量约 13,600 升。氢还原操作条件: 氢分压 24.6 公斤/厘米², 温度 $120\sim 158^{\circ}\text{C}$, H_2SO_4 浓度, 初期 10 克/升, 末期 100 克/升、铜浓度, 初期 90 克/升、末期 14 克/升。每次还原作业时间两小时, 然后停止搅拌, 使铜粉沉降, 排出液体, 注入新浸出液, 进行第二次氢还原作业, 使铜粉“增密”, 以控制铜粉的密度, 目前采用一次增密作业。

在氢还原作业中, 加入聚丙烯酸以防止铜沉积在高压釜釜壁上, 并控制铜粉密度。添加量, 每公斤沉淀铜 0.01~0.02 公斤。

氢还原结束后, 倾析出氢还原尾液, 送浸出工段制浆。铜粉经浓缩、洗涤、离心机脱水, 然后在回转干燥器中进行干燥, 干燥温度 120°C , 控制干燥器的气氛使铜粉部分氧化, 然后在氢气氛下烧结, 或者压团后在氢气氛下烧结, 目的是脱碳。

产品铜粉纯度 99.95%。每公斤铜粉消耗: 电 0.66 度、水 8.35 升、 H_2SO_4 0.15 公斤、聚丙烯酸 0.01 公斤、过滤时用添加剂 0.005 公斤、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.05 公斤。

高压浸出

高压浸出还处在试验阶段, 以加拿大谢里特·高登公司做的工作较多, 美国矿业局也进行了一些试验。研究中应用了氨溶液和酸溶液, 由于高压酸浸可以付产元素硫, 所以引起了较大的重视。

辉铜矿的高压酸浸: 辉铜矿精矿含辉铜矿约 29%、黄铁矿约 60%, 二者紧密共生, 很难浮选除去更多的黄铁矿使铜进一步富集。最佳浸出条件为: 粒度 80%—325 目, 温度 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$, 氧分压 1.4~3.5 公斤/厘米², 浸出时间 2 小时。铜浸出率 98%。在此期间只有少量的黄铁矿发生化学作用。黄铁矿氧化产生的硫酸和硫酸高铁借加入石灰石从溶液中除去, 用电解法或高压氢还原法回收铜。

黄铜矿的高压酸浸: 黄铜矿含铜约 30%, 最佳浸出条件为: 粒度 99.5%—325 目, 精矿量比按用铜浸出的硫酸理论计算量过量 50%, 氧分压 35 公斤/厘米², 温度 115°C 。铜浸出率 98%, 元素硫回收率 85%, 黄铁矿不反应, 浮选分离。

高压氨浸：应用硫酸铵和氢氧化铵进行浸出，条件：温度 75°C 、氧分压 7 公斤/厘米²，浸出时间 1~1.5 小时。铜浸出率在 96% 以上。在浸出斑铜矿、辉铜矿和铜蓝时，为了得到高的浸出率，需加硫酸铵。浸出黄铜矿时，不需加硫酸铵，但加硫酸铵也能提高铜浸出率，需要的游离氨也较少。

此外，加拿大谢里特·高登公司已在中间工厂试验了硫化铜精矿高压酸浸—氢还原的流程：硫化铜精矿磨至 -0.043 毫米，在 116°C ，在高压釜中用稀硫酸处理，氧分压 35 公斤/厘米²，时间 2.5 小时，铜浸出率 98%，85% 的硫呈元素硫析出。含铜浸出液可以在 30 公斤/厘米² 压力下在高压釜中进行氢还原，氢分压 24.6 公斤/厘米²，温度 154°C ，二小时，得到纯铜粉。

细菌浸出

近年来由于科学技术的发展，古老的堆浸炼铜，在新的技术装备下，获得强化，细菌在浸出过程中，对硫化矿的溶解，二价硫酸铁氧化成三价铁，使浸出液再生，具有极大促进作用。因而强化了浸出过程。目前细菌浸出已在许多堆浸工厂广泛应用。

虽然目前世界各国出现了一些湿法冶金的新技术，它比火法冶金更有利于解决公害问题，但是冶炼厂的设备更新或者用湿法工艺取代火法工艺，所需的投资是巨大的，在七十年代里，究竟有多少能在实际的生产中采用，还是存在一定的问题的。

《综合译稿》

液体离子交换法在湿法炼铜中的 第一次工业实践

——介绍美国兰鸟冶炼厂的堆浸、萃取与电解的操作情况

内容提要：随着世界现有资源品位的逐年下降，许多国家对古老的堆浸工艺进行了技术改造。本文详细介绍了美国迈阿密兰鸟铜厂的堆浸工艺，着重介绍了液体离子交换法在湿法炼铜的实践。作者认为，液体离子交换法在湿法炼铜的应用，在技术上是成功的，在经济上是合理的，这将为湿法冶金技术开辟广阔途径。

美国新墨西哥州阿尔巴魁克大牧场勘探与发展公司在亚利桑那州迈阿密的大牧场的兰鸟矿床，具有赋存集中，与铜矿区的其他矿体不相连的优点。更由于矿石性脆、易采、易于浸出、全部是氧化铜矿的特点，并采用新式的堆浸流程在1964~1968年间生产出10,400吨以上的沉淀铜。1968年3月，溶剂萃取和不溶阳极电解铜厂的投产，取代了原来的铁流槽沉淀铜的作业。经过短期试生产后，在1968年7月~1969年6月的生产年度产出阴极铜近4,100吨。

一、采 矿

兰鸟矿矿体是沉积在花岗岩基和片岩之中的氧化铜矿。主要矿物为硅孔雀石，其次为蓝孔雀石和孔雀石。有少量铜不溶于酸，但已证实硫化矿物的含量甚微，不溶于酸是由于这种铜与基岩中的石英和粘土结合紧密的缘故。

现在矿石的平均产量为180,000吨/月，按每月30天计算，日产为6,000吨。按每月采矿22天计算，每日实际产量为8,000~8,500吨。

品位在0.5%以上的矿石，已探明的贮量为15,000,000吨。按现在的采矿速度，该矿体只需7~8年即可采完。在现有矿井周围加钻，如果矿石贮量有可能增加的话，采矿年限还可以延长一些。如果目前堆浸试验达到较高的回收率，同样也可以延长矿山寿命。在矿体采完以后，浸出、溶剂萃取和不溶阳极的电解仍可延续几年。此时，堆浸的矿堆已积存23,000,000吨或更多的矿石，因此，尚难确定这些设施可以继续工作多少年限。

二、堆 浸

在矿堆场，铲运机在以时速为13~16公里的行程中，将矿石卸下。沿着一条不断延伸的边坡，将矿铺成长而薄的一层。开始堆积矿堆时，在峡谷的一侧，建一条比峡谷底层或比前一层矿堆高6.1米的公路，用以运矿。当矿石铺在这条公路下面以后，一台16号

平路机将矿石刮平，以形成逐渐延伸的边坡，就这样不断往矿堆上加矿，边坡不断延伸。最后，一个 6.1 米厚的矿层布满峡谷，或者布满在已浸出的矿层上。

矿层铺满后，表层 0.3 米厚的矿石由于被铺矿设备的轮胎压实，需要用一台带两个松土铧的 D-8 松土机将压实层弄松。然后用铲运机铲掉 30~46 厘米厚的一层，运到最近的边坡去。这些工作还有助于平整层顶的标高，矿堆铲平后再松土两遍，耕松深度约 90 厘米，两次松土作业的方向互相垂直，第二次松土方向与铺设浸出用的干管的方向成垂直。

1964~1966 年间建立起来的老矿堆的峡谷底及侧墙，筑了一层 10 厘米厚不透水的渗土水泥层。用此法建成一个不透水的池子一般是合适的，但是矿堆堆积的矿石有几百万吨重。已经发现，土质防护层已经开裂和损坏，其密实性值得怀疑。

对兰鸟的花岗岩风化而成的表层土壤进行了渗透性试验。试验表明，在含水 10~11% 的情况下捣实，达到普鲁克脱 (Proctor) 密度的 98~100%，与稀酸溶液接触，其密实性与晒干的砖相似。1968 年到现在所建立的新矿堆，峡谷底及侧墙是在控制适当水分的条件下彻底捣实而成，用以收集溶液。

在峡谷底和侧墙上部的部分通道，设有集液沟和围堰，用以收集和分开矿堆的底流。150 毫米多孔聚氯乙烯管上盖以 46 厘米厚的干净砾石，组成盲沟，收集一定区域的底流。两个主要峡谷的溶液经过聚氯乙烯管道自流至富液池，富液池设于两谷地之汇合处。

三、浸 出

兰鸟采用的多矿层顺流浸出法。每一矿层的高度为 5.5~6.1 米，“A”层上面盖“B”层，“B”层上面盖“C”层，如此类推。当最上面的“D”层浸出液向下渗透时，不但溶解此层矿石中的铜，而且继续向下流经“D”层以下各矿层，使这些矿层得到浸出再浸出。即使矿堆的矿柱高达 55~61 米，全部浸出底流都集中于矿堆底部 150 毫米的聚氯乙烯多孔管中。有几个正在使用的老矿堆已经有九层，并且马上还要增添新的矿层。

原来的铁流槽系统能处理溶液约 $2.1\sim 2.3\text{米}^3/\text{分}$ ，每天能沉淀 9 吨铜。新厂设计的流量为 $3.2\sim 4.4\text{米}^3/\text{分}$ ，生产能力为 13.6 吨/天。

为了增加溶液的流量和保持溶液适当的含铜量，已经增建了 8 个新矿堆的堆场，并于 1968 年初开始使用。这些新矿堆，有的建在老峡谷，在老矿堆的下方，有的则建在从来没有建过矿堆的新峡谷。有的新堆场，现在已进入“D”层阶段。包括新矿堆堆场在内，共有 15 个堆场可供浸出使用。其中 9 个进行正常的浸出，其余 6 个则分别处于放干、加矿、敷设管道或已准备好进行浸出等不同的阶段。

现在计划要求每 20 天停止一个老矿堆的浸出，将一个新矿堆投入浸出。由于不论任何时候，总有九个矿堆同时进行浸出，故平均每个矿堆的浸出时间为 180 天。实际上，如果有的话，也只有极少的矿堆的浸出时间与上述时间相符。在“A”层或“B”层只需 45~70 天就获得合格的浸出液；而在“H”层或“I”层时的浸出时间可长达 220~240 天。

“A”层浸出在 24~48 小时内开始返回底流，大约一星期之内，即可全部返回。分布在“I”层的溶液，需 30~40 天的时间，才能穿透下面各层，作为富液送往工厂。在编制向工厂提供成分较为均一的原液计划的时候，必须计算这种时间延缓的因素。一个低矿层和一个高矿层的矿堆同时投入浸出后，经常遇到的情况是，高矿层的底流进入富液池，

将比低矿层的溶液晚 20 天左右。所以，必须在 20 天的返回时间间隔内，另外分配其他的溶液量。

一个典型的矿堆通常拥有含铜在 0.5% 以上的新矿石约 120,000 吨。可以分布溶液的表面积为 4200~5600 米²。兰鸟的经验是：这样大的面积能吸收浸出溶液 0.57~0.76 米³/分，或者说吸收能力为 0.13 米³/分·1000 米² 面积。

用泵把溶液扬进 100 毫米的聚氯乙烯塑料管送到矿堆，管道的联接用溶剂粘接。矿堆横断面呈正方形或矩形，沿矿堆的一侧敷设一根 100 毫米的总管，总管上每隔 2.4 米设一个 50 毫米放出口分配溶液。这 25~30 个放出口分别将溶液送到横过矿堆的 50 毫米的聚氯乙烯管上，管上每隔 0.61 米设一塑料小针阀。一个典型矿堆可用 3,750 个针阀分配溶液。在九个工作矿堆中所用的针阀超过三万只。

记录从矿堆矿石中浸出铜的回收率。已知矿堆中矿石的吨位和成分以及回收的铜量，就可以计算出“流动回收率”。采用“流动回收率”这个名称，是由于新的矿石不断添加到矿堆上去，而在每天产出的铜中，有的铜来自五年前进入矿堆中的矿石。

现在的回收率指标与过去铁流槽作业时期很相近。虽然现在浸出液含铁量低很多，但并没有发现回收率上升。新厂开始生产的时候，溶液总的含铁量为 18 克/升。现在只有 1 克/升，而且还在继续下降。尽管含铁量这样低，以及随之而来的可以想象得到的优点：对裂纹间隙的堵塞会减少，不溶铜铁盐的共沉淀会减少，可是铜的总回收率指标没有任何明显的增加。

这些迹象导致这样一个审慎的结论，浸出液中的铁对矿堆中铜的回收率不一定有害。根据不断增加的数据，铁量还在下降，明年前后，可以肯定或否定这一结论。

矿堆的底流集中于富液池。富液池是土槽子，内衬异丁橡胶，防止渗漏，便利定期清理沉积的泥渣。来自各矿堆的 150 毫米底流管，与富液池各端之转换箱相联。萃取车间不需要底流或者底流不合格时，转换箱能够直接把它转送至尾液槽，然后扬到混酸箱，再返回矿堆在浸出液中循环。需要转送的底流，或含泥太多，或含酸太高，或含铜太低，或仅仅由于过量而萃取车间暂时不需要。由于上述一种或多种理由，经常有 0.38~1.14 米³/分的溶液需要转送，特别是下大雨时更是如此。经转换箱进入富液池的溶液，通常都要通过萃取车间才能取出，但富液还有一条转换管道和阀门。当萃取车间停产时，富液可以自池中直接送到尾液槽进行循环。

四、溶 液 准 备

溶液在富液池停留 3~5 小时，有些悬浮物仍不能沉淀出来，在送往萃取系统以前，必须进行过滤。溶液用泵压至一台 48 片的叶滤机，以硅藻土作为过滤介质和助滤剂。滤叶是 90 厘米×90 厘米的不锈钢格子，内包单纤维编织的聚丙烯布。在一个过滤循环开始时，先用 1.6 毫米厚的助滤剂覆盖滤布。一小股经计量的助滤剂泥浆与流入的溶液混合组成“稠料”，在滤布上形成一层疏松的助滤滤饼。

经 24~48 小时以后，过滤机的阻力增加到一定程度，过滤速度降低到不能满足萃取要求。此时操作工人倒换阀门，吸干过滤机，开动机内的摆动式喷淋系统，冲洗掉原有的滤饼，覆盖新助滤介质，开始新的过滤循环。冲洗作业一人操作只需 25 分钟。

为了在冲洗过滤机和覆盖助滤介质时，能连续向萃取车间供应溶液，在过滤工段附近

设有一个贮存能力为 378.5 米³的过滤液缓冲槽。进行冲洗作业时，缓冲槽液面下降；当过滤机恢复工作时，使过滤机的流速稍大于萃取车间的供液流速，以便向缓冲槽注液。槽子设有最高液面控制装置。最大贮液量额定为槽子容积的 85%。当缓冲槽液面升到最高时，缓冲槽会发出一个空气信号，送到过滤机进料节流阀，调整进液流速，以保持与萃取车间的供液流速一致，并使缓冲槽保持其容积 85% 的恒定液面，直到下次冲洗过滤机时为止。

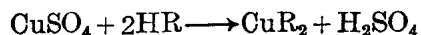
混浊度在百万分之五以下的过滤液，由缓冲槽放出，用泵扬到萃取系统。这段管路中设有一套热交换器，为了在萃取系统中保持 24~28°C，需要时将溶液加温到 26.5°C。只是在比较冷的月份——11月到 3 月——需要加温。其余时间，在电解工段因电解液之电阻所产生之热量，足以维持整个萃取系统所要求的温度。

用一台 500 马力煤气加热锅炉来加热原液。在最冷的一月分，原液温度为 15.5°C，经过加温，萃取系统保持在 26.5°C 左右。锅炉的热水用泵打到热交换器的水套内，在锅炉与水套间进行连续的循环。通过水套的热水和通过旁路管直接返回锅炉的热水量，是用节流阀调整的。在萃取系统的 1 号搅拌器排液端设有一个温度控制器，用该控制器发出的空气信号操纵节流阀。

萃取系统控制温度，其目的在于保证分离器中有机相与水相的充分分离。温度控制对溶剂萃取本身的化学反应速度似乎没有什么作用。

五、萃 取

字母 R 代表 LIX—64N 药剂；萃取混合物中所发生的化学反应可以下式表示：



此反应表明，在低酸度的硫酸铜水溶液中，有机物能与铜离子结合，形成带电荷的有机相，硫酸得到再生。

在萃取系统中，水相与有机相采用三段逆流接触。每段都有混合器与分离器。过滤后的新原液，必要时经过加热，直接流入 1 号萃取混合器的顶部。与来自二号萃取分离器的溢流有机相混合，停留时间平均为 2 分钟。有机液由顶部加入混合器。一台大流量低压头的轴流泵，自混合器底部将有机与水的混合液经过管道送到分离器后端的分配池。混合液在正常的两相界面的水平处进入分离器进行两相分离。有机液上升到表面形成 23~30 厘米厚的有机相层，水溶液沉降到底部形成 90 厘米厚的水相层。两层溶液按各自的流速流向分离器靠近混合器的一端，各自倾析至流槽，自流到下一处理阶段。位于分离器上部的有机液可以直接溢过不锈钢堰而倾入有机液流槽。在水相倾析堰中有一块纤维玻璃挡板延伸到距分离器底板 30 厘米处，使水相从分离器底部流出，在挡板的后面上升溢过可调节阀而进入水溶液流槽。

水溶液自 1 号分离器进入 2 号混合器与分离器，然后进入 3 号混合器与分离器。经三次接触以后，绝大部分的铜都转入有机液流，而废水溶液，即尾液用泵打到尾液中间槽。

经反萃取的有机液进入第三段萃取混合器，自第三段流向第二段，第一段，自 1 号分离器溢流出来而成为满载有机液，流入满载有机液中间槽。

混合器的主要作用在于将水溶液分散成微珠散布于有机液中，使互不相溶的两相建立起大的接触表面积，越过这些界面，产生化学反应。对混合器进行了相当多的试验工作，

以确定叶轮形状、转速、液流进入的方向和位置等因素之间关系的重要数据，以便取得最好的混合效率，使每段都能达到最高的平衡系数。虽然现在达到的混合效率已经十分高了，但试验工作仍在继续进行，以图使混合效率更高一点，尾液含铜量更低一点。

表 1 所列数据为浸出液通过萃取系统时各段尾液与浸出液逆向接触的有机液的分析结果，表明有机液含铜量是上升的。根据这些数据绘制了典型萃取平衡图（图 1）。

表 1

萃 取	水溶液 Cu, 克/升	有机液 Cu, 克/升	反 萃 取	水溶液 Cu, 克/升	有机液 Cu, 克/升
原液	2.90	—	满载有机液	—	1.01
第 1 段满载有机液	—	1.01	第 1 段富电解液	36.20	—
第 1 段尾液	1.56	—	第 1 段有机液	—	0.32
第 2 段有机液	—	0.53	第 2 段电解液	33.43	—
第 2 段尾液	0.73	—	第 2 段有机液	—	0.09
第 3 段有机液	—	0.24	废电解液	32.50	—
第 3 段尾液（最后）	0.30	—			
经反萃取的有机液	—	0.09			

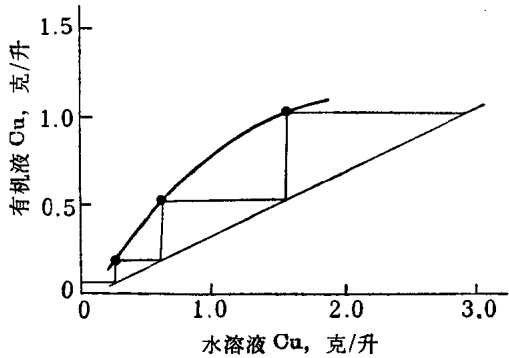


图 1 萃取平衡图

六、浸 出 液

用泵把第三段萃取出来的最终尾液打到尾液中间槽，往槽中加入补充水，以补充由于浸出矿堆的蒸发、渗漏以及新矿石吸水而损失的水分。在这三个因素中，蒸发损失是最大的，其他只是占次要的。当地蒸发量常超过 2,540 毫米/年，浸出液润湿的面积通常为 40,000 米²或更多，说明所需补充水的主要部分是表面蒸发损失。

补充水的水源有二：一是来源于峡谷附近两个小高位的储水池；二是来源于迈阿密城自来水公司的新水管道供给。由于当地降雨速度相当高，因此应尽力将雨水都收集到储水池中，以备用于浸出。高位储水池子的水自流至尾液槽，通过尾液槽液面自动控制阀，以保持尾液槽贮存液量占槽子容积的 90~95%。

“送往矿堆的尾液”，即包括车间尾液、矿堆底流的返回液和补充水的混合液，自尾液槽自流至九个混酸箱。每个箱都设有泵和管道通至九个正在浸出的矿堆中的一个。把贮酸槽中的浓硫酸加到这些混酸箱中，用泵把“送往矿堆的尾液”送至最新的矿堆。

如前所述，典型矿堆的浸出时间为 180 天。正常的加酸方法是：头 10 天为 50 克/升；

以后的 20 天为 30 克/升；再后的 30 天为 20 克/升；最后的 120 天左右时间直接加含酸 7~10 克/升的尾液。“A”层和“B”层所加的酸量较上述的少，因为矿柱低，溶液停留时间短。

因没有测定循环的溶液，故表 2 所列数据并不代表浸出溶液回收率的真实的情况。如果这些溶液经常测定，则浸出溶液的回收率在 88% 至 95% 之间。

典型冶炼数据

表 2

名 称	流 量 米 ² /分	成 分, 克/升			
		Cu	H ₂ SO ₄	Fe	Fe ³⁺
浸出溶液	4.95	0.75	6.9	1.0	0.9
萃取车间原液	3.68	2.90	3.8	1.0	0.9
尾液	—	0.30	7.8	—	—
满载有机液	10.5	1.01	—	—	—
经反萃取的有机液	—	0.09	—	—	—
富电解液	2.61	36.20	145.0	1.5	1.3
废电解液	—	32.50	150.7	—	—
萃取的铜量, 公斤		13,740			
应减掉的电解液流失的铜		—			
萃取所得的净铜量, 公斤		13,740			
阴极铜, 公斤		14,603			
应减去的始极片重, 公斤		1,192			
电解产出的净铜量, 公斤		13,411			
电流效率, %		84.25			
硫酸总耗, 公斤		68,395			
硫酸单耗, 公斤/公斤电铜		5.10			

七、反 萃 取

反萃取的化学反应是萃取的逆反应：



此反应表明：满载有机液与强酸度的水溶液接触，铜就能从有机铜形式被反萃取到硫酸铜水溶液中去，有机液再生为含氢的形式，可以重新用来萃取浸出液中的铜。

反萃取是在两台混合器和两台分离器中进行两段逆向接触。满载有机液自中间槽用泵打到第一段反萃取混合器（图 2）与来自第二段分离器的电解液混合约 2 分钟。第一段反萃取分离器的产品为富电解液及部分脱铜的有机液，此有机液流到第二段反萃取混合器与来自电解工场的废电解液相混合。从第二段反萃取分离器出来的经部分脱铜的电解液送到第一段反萃取混合器，而所产经反萃取的有机液直接流到第三段萃取混合器，然后返回萃取系统。

如表 1、表 2 所示，含铜 1.01 克/升的满载有机液经反萃取系统处理，当其返回到萃取系统时，被反萃取到含铜 0.09 克/升从电解车间的废电解液为含铜 32.50 克/升、硫酸 150.7 克/升，变为含铜 36.20 克/升、硫酸 145.0 克/升的富液。反萃取平衡图如图 3 所示。

在最初的设计和车间头 6 个月的生产中，来自第一段反萃取分离器的水溶液堰的富电