

硫化铜矿 湿法冶金

冶金工业出版社

硫化铜矿湿法冶金

马坝冶炼厂
广东矿冶学院 合编

冶金工业出版社

本书总结了当前我国中小炼铜厂广泛采用的焙烧—浸出—电积流程处理硫化铜精矿的生产实践经验。对铜精矿的硫酸化焙烧，焙烧矿的浸出和净化，铜浸出液的电积，浸出渣、废液和废气的处理，都有比较系统的阐述。书中还附有湿法炼铜主要工艺及设备常用计算实例。

本书主要供湿法炼铜厂的广大工人学习使用，有色冶金专业科技人员和大专院校有关专业师生也可参考。

硫化铜矿湿法冶金

马坝冶炼厂 合编
广东矿冶学院

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 9 7/16 字数 206 千字
1978年 11 月第一版 1978年 11 月第一次印刷
印数 00,001~4,250 册
统一书号：15062·3384 定价（科三）0.76元

目 录

第一章 绪论	1
第一节 铜及其化合物的性质	1
第二节 铜矿石湿法治炼概况	4
第三节 硫化铜精矿湿法治炼的特点	7
第二章 硫化铜精矿焙烧前的准备	9
第一节 焙烧对精矿成分的要求	9
第二节 精矿的贮存、破碎和筛分	11
第三节 铜精矿的干燥	12
一、圆筒干燥法	13
二、气流干燥法	15
第三章 铜精矿的硫酸化焙烧	18
第一节 硫酸盐的生成和分解	18
第二节 沸腾层的基本概念	21
一、沸腾层的形成过程	21
二、沸腾层的压力降	23
三、沸腾层的传热特性	23
第三节 精矿各组分在焙烧时的行为	24
第四节 影响硫酸化焙烧的因素	32
第五节 沸腾炉及其辅助设备	36
一、沸腾炉	36
二、加料和排料设备	41
三、炉用风机	43
四、沸腾层余热排出与换热器	43
第六节 汽化冷却用水的软化	46
第七节 沸腾炉的操作	50

一、开炉前的准备工作	50
二、开炉	52
三、正常操作	56
四、故障及其处理	57
五、停炉	59
第八节 硫酸化沸腾焙烧的产物	60
第九节 硫酸化沸腾焙烧的技术指标	62
第四章 湿法炼铜厂的收尘	66
第一节 烟气特性与收尘方法	66
第二节 集尘器	67
第三节 旋风收尘器	69
第四节 电收尘器	77
第五章 铜焙烧矿的浸出和净化	81
第一节 浸出车间的作业流程	81
第二节 浸出过程的基本原理	82
一、浸出过程的溶解反应	82
二、浸出过程的影响因素	86
第三节 浸出液净化的基本原理	90
一、净化除铁	91
二、净化除硅	98
第四节 浸出与净化的主要设备及操作	99
一、浆化设备及操作	99
二、浸出净化设备及操作	103
第五节 矿浆的液固分离	108
一、矿浆的澄清	103
二、上清液中固体悬浮物的除去	112
第六节 浸出渣的洗涤和过滤	113
一、浸出渣的洗涤	113

II

二、浸出渣的过滤	119
第七节 浸出岗位分析及浸出净化技术条件	120
一、浸出岗位分析	120
二、浸出效果的判断	123
三、浸出净化的技术条件和主要指标	123
第六章 铜浸出液的电解沉积	126
第一节 铜电解沉积的基本原理	127
一、电解质溶液	127
二、法拉第定律	128
三、电极反应的规律性	130
四、铜电积过程的电极反应	136
第二节 铜电解沉积的电能消耗	138
第三节 铜电解沉积技术条件的控制	143
一、电解液成分的影响	143
二、电解液温度的影响	149
三、电解液循环速度的影响	149
四、添加剂的影响	150
五、电流密度的影响	152
六、极间距离的影响	154
第四节 铜电解沉积的主要设备及设施	154
一、主要设备	154
二、电路联接	165
三、电解液的循环系统	165
四、电解车间的绝缘和防腐	167
第五节 铜电解沉积的操作实践	169
一、开槽与槽面管理	169
二、出槽和装槽	170
三、电积过程的常见问题及其处理	171
第七章 电解废液的处理	180

第一节 分步中和沉淀法	180
一、基本原理	180
二、作业流程	183
三、中和脱酸除铁	184
四、中和沉铜	188
五、中和沉钴	190
第二节 电解脱铜法	190
第三节 溶剂萃取法	193
一、萃取过程的基本概念	193
二、脂肪酸萃取流程及基本原理	195
三、萃取过程生产实践	199
第四节 从碳酸钴渣中提取氧化钴	205
一、碳酸钴渣的溶出与净化	206
二、亚硝酸钴钾沉淀	210
三、用亚硝酸钴钾制取氧化钴	214
四、技术经济指标	216
第八章 浸出渣的处理	218
第一节 铜浸出渣的一般性质	218
第二节 氰化法	220
一、氰化提金的主要化学反应	221
二、氰化提金的操作	223
第三节 氯化法	226
一、高温氯化焙烧	226
二、氯化物溶液浸出	227
第四节 浸出渣的其他处理方法	233
一、选矿法处理浸出渣	233
二、用作炼铅熔剂和炼铁原料	235
第九章 烟气制酸	237

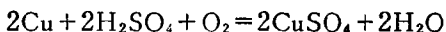
第一节 净化	237
一、热浓酸洗涤法	238
二、水洗法和干法净化	242
三、净化设备	243
第二节 转化	246
一、二氧化硫转化原理	246
二、转化流程及设备	248
三、钒触媒的使用	249
第三节 吸收	251
第四节 尾气处理	253
一、碱吸收法	255
二、氨吸收法	256
三、钙吸收法	257
四、软锰矿吸收法	259
第十章 湿法炼铜主要工艺过程及设备常用计算	260
第一节 焙烧及收尘过程常用计算	260
第二节 浆化和浸出过程常用计算	277
第三节 电积过程常用计算	284
附 录	289

第一章 绪 论

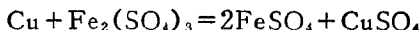
第一节 铜及其化合物的性质

铜及其化合物的性质，是炼铜的物理、化学基础。下面摘要介绍与铜精矿湿法冶炼（焙烧—浸出—电解沉积）过程有关的铜及其化合物的性质。

1. 金属铜 铜Cu是一种玫瑰红色的重金属，熔点 1083°C ，在 20°C 时的比重为8.89。铜与稀硫酸不起作用，但是，在有氧气存在时，可以发生如下的溶解反应：



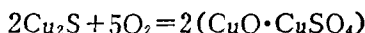
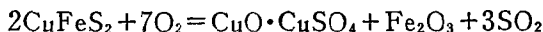
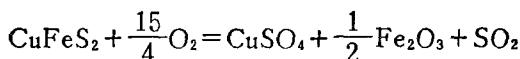
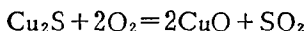
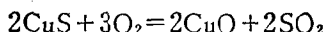
铜能被三价铁盐溶解，例如：



2. 铜的硫化物 铜的主要硫化物有硫化铜CuS和硫化亚铜 Cu_2S ，它们在自然界分别叫做铜蓝和辉铜矿。此外，自然界中还有多种铜的硫化矿物，包括各种复合硫化物，其中常见的有黄铜矿 CuFeS_2 （或 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ）和斑铜矿 $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ 等。

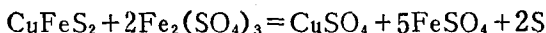
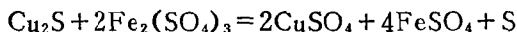
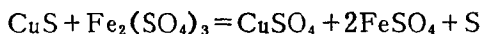
所有铜的硫化物均不溶于水。CuS与稀硫酸不起作用， Cu_2S 与稀硫酸需要有氧存在时才发生作用，而且反应速度缓慢。因此，常温常压的稀硫酸溶液浸出法，不能直接浸出硫化铜矿石或精矿。

在使用稀硫酸溶液为溶剂的生产实践中，为了处理硫化铜精矿，通常将精矿在浸出前进行焙烧。铜的硫化物在焙烧时发生氧化作用：

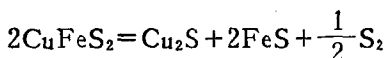
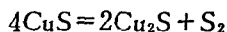


在不同的焙烧条件下，氧化的结果生成硫酸铜 CuSO_4 、硷式硫酸铜 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ 或氧化铜 CuO 。

铜的一些硫化物能被硫酸铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶解，例如：



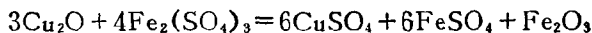
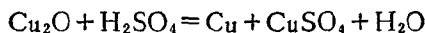
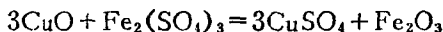
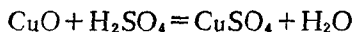
铜的高价硫化物及复合硫化物在加热时发生离解，转化成比较稳定的硫化亚铜，例如：



铜的硫化物在常温常压下不溶于氨溶液。

3. 铜的氧化物 铜的主要氧化物有氧化铜 CuO 和氧化亚铜 Cu_2O 。

铜的氧化物不溶于水，但易溶于硫酸或硫酸铁溶液中，例如：



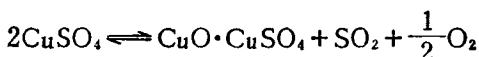
其中， Cu_2O 被 H_2SO_4 溶解的反应是不完全的。

4. 硫酸铜及硷式硫酸铜 最常见的硫酸铜是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 称为胆矾。它是天蓝色结晶体, 比重为 2.28, 易溶于水。

胆矾在加热时随温度升高而逐步脱去结晶水: 30°C 以上变成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 110°C 以上变成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $360 \sim 480^\circ\text{C}$ 变成无水 CuSO_4 。

无水硫酸铜 CuSO_4 是白绿色菱形结晶体, 比重 3.6, 熔点 200°C , 易溶于水。在 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 以上缓慢分解, 放出 SO_2 和 O_2 , 生成金黄色的硷式硫酸铜 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, 最后形成 CuO 。

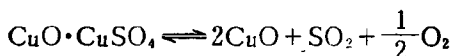
硷式硫酸铜是硫酸铜热分解的中间产物, 硫酸铜热分解形成硷式硫酸铜的反应如下:



其分解压力 $P_{\text{SO}_2+\text{O}_2}$, 与温度的关系如下:

温度, $^\circ\text{C}$:	680	710	730	740	750	760	770	780
P 毫米汞柱:	34	76	131	169	235	287	371	442

硷式硫酸铜进一步热分解的反应如下:



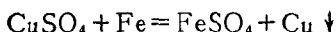
其分解压力 $P_{\text{SO}_2+\text{O}_2}$, 与温度的关系如下:

温度, $^\circ\text{C}$:	740	760	780	800	810	812
P , 毫米汞柱:	61	84	144	224	284	354

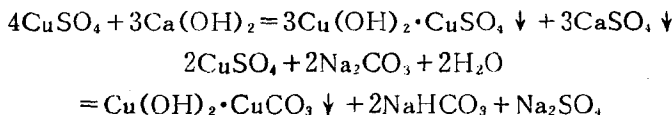
因此与硫酸铜相比, 硷式硫酸铜要在较高的温度下才能进行热分解。

硷式硫酸铜可部分地溶解于水中, 只有在硫酸作用下才能全部溶解, 最后均形成硫酸铜溶液。

铁Fe或其他活泼金属可以使铜从硫酸铜溶液中置换出来：



用硷中和硫酸铜溶液时，得到翠绿色或浅蓝色的铜的硷式盐沉淀：



硫酸铜溶液以不溶阳极、纯铜片为阴极进行电解沉积时，阴极上可析出纯度很高的铜。

第二节 铜矿石湿法冶炼概况

我国是世界上用铜最早的国家之一，又是最早发明湿法炼铜的国家。远在纪元前六、七世纪的著作《山海经》中就有“石脆之山，其阴多铜，灌水出焉，北流注于禹，其中多流赭”的记载；纪元左右的《神农本草》中写道：“石胆能化铁为铜；成金银”。这说明在纪元以前，我国劳动人民就发明了用水（溶液）浸出铜和用铁从溶液（胆水）中置换铜的湿法炼铜技术。此后，唐朝（约公元800年左右）在今安徽省铜陵县由官方进行生产；而至宋代，湿法炼铜发展更盛，浸出、铁屑置换、海绵铜熔铸的技术更为成熟，生产规模大，耗铁指标也先进。但是，在半殖民地半封建的旧中国，由于社会制度的腐败，外国的侵略，统治阶级的腐败反动，我国炼铜工业发展停滞了，处于落后的状态。

中华人民共和国建立后，在毛主席的革命路线指引下，我国炼铜工业得到迅速的发展。在建立一系列大型火法炼铜厂的同时，积极发展硫化铜精矿湿法冶炼，在五十年代开始

进行含钴铜精矿焙烧-浸出-电积法的试验，以后又进行了铜精矿硫酸化沸腾焙烧的扩大试验，继而按照这种方法生产的第一座湿法炼铜厂投产。在科研、设计和生产等单位共同努力下，解决了焙烧烟气制酸的问题。现在这种湿法炼铜工艺已在山东、江西、吉林、河北、广西、四川、广东等省得到应用。近年来，在焙烧-浸出-电积法的工艺过程中，对焙烧过程自动控制、生产设备的改进和完善、治理“三废”和综合利用方面，都取得了较大的进展。在党的鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义总路线的光辉照耀下，在一整套两条腿走路的方针指导下，这种湿法炼铜工艺将会日臻完善，中小型硫化铜矿的开发将有其广阔的前途。

在近代，氧化铜矿石的湿法冶炼已广泛应用于工业生产，目前在智利、扎伊尔、赞比亚和美国等国家已达到较大的规模。由于氧化铜矿物可被酸或氨溶液直接溶解，因此氧化铜矿的湿法冶炼过程主要包括浸出和从溶液中提铜的作业。最普遍应用的是用稀硫酸溶液（或电积提铜后的废液）浸出。当矿石中含有硫化铜时，可在稀硫酸溶液中配入硫酸高铁进行浸出。对于含铁和钙、镁碳酸盐高的矿石，为了选择性地浸出铜和减少溶剂消耗，可用氨液进行浸出。我国云南某厂即采用还原焙烧-氨液浸出法处理结合性氧化铜矿石。¹

硫化铜精矿湿法冶炼的应用比较晚，目前主要有下列方法：

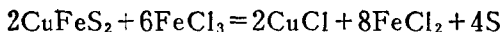
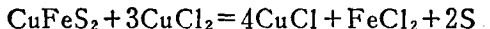
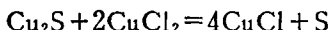
1. 焙烧-浸出-电积法 将精矿进行硫酸化焙烧，焙烧矿用含硫酸的电解废液浸出，并在浸出的同时净化除铁，浸出液送去电积，产出电解铜。这是我国目前主要的湿法炼铜方法，已在十多个工厂中应用。在国外，这一方法在扎伊尔获得大规模工业应用，处理铜钴精矿；日本曾用于处理铜精

矿和铜锌精矿；美国近年来也应用于工业生产。

本书就是以这一方法为内容进行讨论的，其他方法不予涉及。

2. 细菌浸出法 此法通过一些杆菌输送氧的作用，在细菌培养池中配制硫酸铁的酸性溶液。然后，用这种溶液浸出铜的矿石或选矿厂的含铜尾矿，以溶解其中的铜的硫化物或氧化物。浸出液含铜低，通常用铁置换法获得泥铜，再将泥铜精炼或作为精矿送火法炼铜厂处理。置换后的母液含硫酸亚铁，返回培养池再生硫酸铁酸性溶液。此法在国内外已得到工业应用。

3. 氯化浸出法 用氯化铁或氯化铜浸出硫化铜精矿，得到含有氯化亚铜的溶液和析出元素硫，其反应如下：



然后，从浸出液中提取海绵铜或电解铜，并使溶液再生。此法还可以综合回收精矿中的硫、铁及铅、锌等伴生金属。

4. 高压浸出法 此法通常是用加氧的氨溶液直接浸出硫化铜精矿，并综合回收铜、镍和钴。从浸出液中提取金属时，可以采用高压氢分步还原法，或采用萃取提浓-电积法。这种方法已在加拿大和美国获得工业应用。

为了从根本上消除冶炼烟气对环境的污染，直接浸出硫化铜矿石或精矿的细菌法、高压法、氯化法具有其优点。此外，近年来，从低浓度铜溶液中萃取提浓及净化的技术有很大的发展。

我国氧化铜矿石十分丰富，随着硫酸工业的发展和湿法炼铜技术的进步，用酸浸法处理氧化铜矿石是有发展前途的。

此外，有许多氧化铜矿床，其下部是硫化铜矿，或者有些硫化铜矿床附近又有氧化铜矿。在这种情况下，如果进行两种矿石的平衡开采和综合冶炼，硫化铜精矿用硫酸化焙烧-浸出-电积法处理，其副产品硫酸和电积提铜废液用于氧化铜矿石的浸出，则在经济上更为合理。

第三节 硫化铜精矿湿法冶炼的特点

铜精矿湿法冶炼的原则工艺流程如图1—1所示。它包括精矿准备，硫酸化焙烧，焙烧矿浸出及浸出液净化，浸出渣洗涤，电沉积和电解废液处理等主要工序。

实践表明，铜精矿湿法冶炼具有如下特点：

1. 工艺过程不消耗冶金焦煤和高级耐火材料。设备比较简单，便于制造。生产规模及技术管理有相当的灵活性。适用于地方办的中小型铜厂，尤其是缺乏冶金焦煤而电力又较丰富的地区。

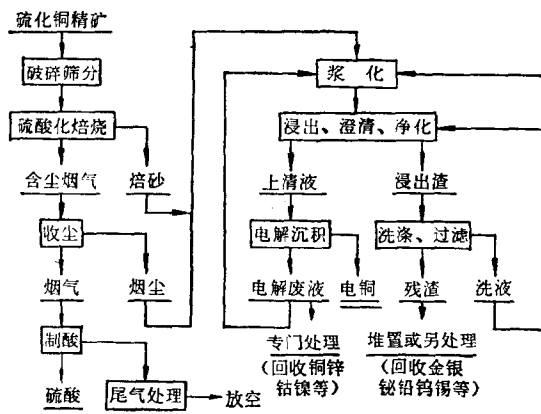


图 1—1 铜精矿湿法冶炼工艺流程图

2. 可以处理成分复杂的铜精矿，铜锌精矿。通过加强对冶炼过程烟气、废渣、废液的处理，可以大大减少污染和综合利用精矿中的有用成分。

3. 易于机械化和自动化，劳动条件好。

4. 电铜质量一般能达到一级标准，可直接供给用户。

铜精矿湿法冶炼目前也存在一些问题：

1. 浸出残渣中含铜较高，一般为1%左右。在冶炼过程金属平衡中，铜在残渣中的损失达到4%左右。此外，从残渣中回收铜、贵金属及伴生金属(例如铅、锌、铋、钨等)时，工艺流程较为复杂。

2. 电解废液需要抽出一部分专门处理。目前处理废液的中和水解法、电积脱铜法或脂肪酸萃取法，虽然能够不同程度地解决铜、钴、硫酸的利用问题，但是，过程复杂，化学药品耗量大，伴生金属回收率低，或者加工费昂贵。

3. 根据国内各厂的统计，冶炼总回收率一般为90%左右，最高达到94%。每吨电铜总耗电量为3000~4000度。加之目前生产率和金属回收率较低，造成成本较高。

铜精矿湿法冶炼在工业上应用只有二十多年的历史，它是“年青”的，潜力还很大。随着我国生产建设的发展，试验研究工作的加强，铜精矿湿法冶炼技术必将日臻完善，成为多快好省地发展我国铜生产的一种方法。

第二章 硫化铜精矿焙烧前的准备

从选矿厂送来的铜精矿，呈粉末状，一般含水10~15%。在贮存和运输过程中，它可能粘结成块和混入各种杂物。精矿准备作业主要包括破碎、筛分和干燥工序。准备作业的好坏，对冶炼与制酸过程的生产操作和技术经济指标都有重要影响。为将这一工作做好，需要了解焙烧对精矿成分、粒度和水分的要求，正确地组织作业程序和选择干燥方法。

第一节 焙烧对精矿成分的要求

铜精矿中主要含有铜和铁的硫化物。此外，还含有脉石（铝、硅、钙、镁等氧化物及盐类），并可能伴生钴、镍、铅、锌、铋、钨、金、银和稀有金属，以及对冶炼和制酸有害的砷、氟等杂质。

国内各厂使用的精矿化学成分实例见表2-1。

湿法冶炼及制酸过程对精矿成分的要求大致可归纳如下：

1. 为了使硫酸化沸腾焙烧过程自热（不外加燃料）进行，精矿含硫一般认为应超过18%。但是，含硫很高的精矿，由于发热量高，应加强沸腾层余热的排除，以提高炉子的处理能力。

2. 含铅高及含铅、硅均高的精矿，焙烧时形成易熔的铅冰铜及硅酸铅而使炉料粘结，使焙烧温度的提高受到限制。因此，精矿含铅、硅以较低为好。