

SLURRY ELECTROLYSIS

邱定蕃 著

矿

浆

电

解

冶金工业出版社

矿 浆 电 解

邱定蕃 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍了一种新的湿法冶金——矿浆电解的国内外研究概况。国内部分主要介绍了北京矿冶研究总院的研究成果,国外部分主要介绍了20世纪70年代以来国际上有关矿浆电解的研究成果,内容包括矿浆电解的原理、实验室实验、扩大或半工业试验及工业化生产厂的建立,涉及Cu、Pb、Zn、Bi、Au、Ag、Mn等金属的提取及矿浆电解在其他方面的应用。这是第一本关于矿浆电解的专著,可供从事提取冶金的科技人员使用,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

矿浆电解/邱定蕃著. —北京:冶金工业出版社, 1999.1

ISBN 7-5024-2311-7

I. 矿… II. 邱… III. 矿浆-电解冶金 IV. TF111.52

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第01838号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 谭学余 美术编辑 王耀忠

北京新兴胶印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999年1月第1版,1999年1月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;6.625印张;175千字;199页;1-1500册

20.00元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

矿浆电解法 (Slurry Electrolysis or Electrosラリー Process) 是一种新的湿法冶金工艺,它是在一个装置中同时完成矿石的浸出与金属的电解沉积过程,并有部分溶液净化功能。由于这种工艺流程短,因而投资费用和操作成本可望明显下降。与传统水溶液中金属电解沉积相比较,矿浆电解绝不仅仅是从水溶液中电解沉积金属到从矿浆中电解沉积金属这种形式上的改变,更重要的是电极反应的根本变化。

矿浆电解具有一些鲜明的特点。首先,在水溶液中的金属电解沉积时阳极反应多是水分解反应,耗能高而且阳极反应产物没有用处,而矿浆电解的阳极反应往往是用于硫化矿的浸出或氧化,同时能耗下降。从理论上来说,矿浆电解的工艺总能耗比传统的湿法冶金浸出-净化-电解沉积工艺明显下降。

矿浆电解的第二个特点是具有较好的金属分离效果。不同的硫化矿在矿浆电解的阳极区存在一个氧化顺序,而不同的金属离子在阴极上析出也存在一个还原顺序,利用这两个顺序就有可能使多种金属达到较好的分离效果。

矿浆电解的第三个特点是硫化矿的硫基本上转化成元素硫,避免了 SO_2 对环境的污染,同时也使冶炼厂脱离了对硫酸市场的依赖。无疑,第三个特点是最吸引人的。因为无污染冶金,一直是冶金学家的共同愿望。

作为湿法冶金的一种方法,矿浆电解有可能处理一些传统提取冶金难以处理的物料。正像任何一种提取冶金方法一样,它必然有其局限性。矿浆电解不可能替代许多业已存在并证明行之有效的提取冶金方法。如果把矿浆电解作为提取冶金大家庭中的一员来看待,就不至于对它过于苛求了。

作者从事矿浆电解的研究已有 20 年的历史,在对一些金属矿浆电解的研究过程中发现了许多有趣的现象,矿浆电解过程中

阳极反应和阴极反应很值得我们花费心血去进行研究，应该说，一些普遍性的规律至今并不完全清楚。作者相信，随着研究工作的深入，矿浆电解一定可以扩展其应用范围。

虽然从原理上来说，矿浆电解无疑具有许多优点，但它的工程化确实非常困难，这也就是为什么北京矿冶研究总院的科研人员花了 20 年的时间才使矿浆电解从实验室走上工业化的原因。客观地说，北京矿冶研究总院对矿浆电解的研究不管从广度或深度来看，都在世界上处于领先水平。

本书并不是系统介绍矿浆电解的原理和应用，毕竟矿浆电解还是一个年轻的研究领域，目前国内外的研究工作尚未达到这个高度。作为长期从事矿浆电解研究工作的一个总结，作者愿意将本书献给那些有志于从事这项研究的科技工作者，也许能起到抛砖引玉的效果。书中大部分内容是北京矿冶研究总院的研究结果，毫无疑问，这是参加这项研究工作的全体人员的共同结晶。本书用了相当多的篇幅介绍国外矿浆电解的研究结果，这是作者在长期研究工作过程中搜集和整理的。任何一项新技术的发展都不可能是孤立的，应该说它是世界范围内研究同行们相互借鉴的结果。因此，这一部分内容非常值得我们深入研究。

作者特别要感谢北京矿冶研究总院长期从事矿浆电解研究的同事们，他们是江培海、张寅生、王成彦、王含渊、黄忠森、洪丕基、王飞等，没有他们的艰苦奋斗，矿浆电解至今充其量仍是在实验室中徘徊，而不可能付诸工业化。他们是这项研究工作的主力军。此外，还要感谢昆明理工大学杨显万教授、张英杰副教授近年来在矿浆电解机理方面的研究，为本书添加了不少新的内容。在本书写作过程中，魏明安同志给予了很大的帮助，作者在此一并表示感谢。

由于这是第一本关于矿浆电解的专著，加上作者水平所限，书中错误与疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

1998 年 10 月

目 录

1 绪论	1
2 浸出-电解液性质	13
2.1 氯化物选择	14
2.2 络合物	14
2.2.1 氯络合物的稳定性	14
2.2.2 铜络离子	18
2.2.2.1 Cu (I) 络合物	18
2.2.2.2 Cu (II) 络合物	19
2.2.3 络合对电极电位的影响	20
2.3 溶解度	21
2.3.1 铜氯化物溶解度	22
2.3.1.1 Cu (I) 溶解度	23
2.3.1.2 Cu (II) 溶解度	24
2.3.1.3 Cu (I) 和 Cu (II) 在复杂氯化物体系中的溶解度	25
2.3.2 铅氯化物的溶解度	32
2.3.3 银氯化物的溶解度	33
2.4 电导率	36
3 铜矿浆电解	39
3.1 早期的研究工作	40
3.1.1 布莱士 (E. C. Brace) 法	40
3.1.2 弗勒明 (C. G. Fleming) 法	42
3.1.3 哥狄 (J. Gordy) 法	43
3.1.4 罗勒多 (J. C. Loretto) 法	45
3.2 得克斯特克铜矿浆电解 (Dextec-Cu)	46
3.2.1 Dextec-Cu 原理研究	47
3.2.1.1 第一阶段	47

3.2.1.2	第二阶段	49
3.2.1.3	第三阶段	51
3.2.2	Dextec-Cu 实验室试验	52
3.2.3	Dextec-Cu 扩大试验	55
3.2.3.1	300L 电解槽	55
3.2.3.2	连续矿浆电解槽	57
3.2.3.3	100L 流态化床矿浆电解槽	58
3.2.4	Dextec-Cu 半工业试验	63
3.2.5	辐射状电解槽	65
3.2.6	日产 1t 铜粉试验厂的设计	67
3.2.7	Dextec-Cu 法的优缺点	70
3.3	北京矿冶研究总院铜矿浆电解(BGRIMM-Cu)	71
3.3.1	BGRIMM-Cu 精矿	71
3.3.1.1	阳极反应	71
3.3.1.2	BGRIMM-Cu 精矿工艺流程	73
3.3.1.3	30L 矿浆电解槽试验	74
3.3.1.4	100L 矿浆电解槽试验	84
3.3.2	BGRIMM-Cu 二次物料	89
3.3.2.1	原料	90
3.3.2.2	电解液体系及化学反应	90
3.3.2.3	P204 萃取分离铜锌	91
3.3.2.4	半工业试验	92
3.4	依姆柯 (EIMCO) 矿浆电解	96
3.4.1	工艺流程	96
3.4.2	方法描述	97
3.4.2.1	磨矿	97
3.4.2.2	浸出	98
3.4.2.3	转化	98
3.4.2.4	除铁	98
3.4.2.5	矿浆电解	99

3.4.2.6 矿浆电解槽的主要操作条件和参数	100
3.4.3 主要设备	100
3.4.3.1 搅拌磨	100
3.4.3.2 矿浆电解槽	101
3.4.4 EIMCO 法的特点	102
4 铋矿浆电解	105
4.1 铋的冶炼方法	106
4.1.1 铋的火法冶炼	106
4.1.2 铋的湿法冶炼	109
4.1.2.1 三氯化铁浸出-铁粉置换法	109
4.1.2.2 三氯化铁浸出-水解沉铋法	109
4.1.2.3 氯气选择性浸出	111
4.1.2.4 新氯化水解沉铋法	111
4.2 铋矿浆电解流程	113
4.3 铋矿浆电解原理及动力学因素	114
4.3.1 Bi (Ⅲ) -S-H ₂ O 系热力学	114
4.3.2 电极反应	115
4.3.3 辉铋矿浸出反应的机理	120
4.3.4 影响浸出速率的因素	123
4.3.4.1 浸出时间	123
4.3.4.2 盐酸浓度	124
4.3.4.3 铁离子浓度	125
4.3.4.4 温度	125
4.4 过程工艺矿物学	126
4.4.1 铋精矿、铋中矿的矿物组成及赋存状态	126
4.4.2 浸出渣的矿物组成	129
4.5 铋矿浆电解工厂	130
4.5.1 柿竹园铋冶炼厂火法冶炼流程	131
4.5.2 柿竹园铋冶炼厂矿浆电解流程	132
4.5.2.1 工艺流程	132

4.5.2.2	矿浆电解槽	133
4.5.2.3	铋矿浆电解主要技术经济指标	134
4.5.3	两种铋冶炼方法的比较	134
5	铅矿浆电解	136
5.1	湿法炼铅的必要性和可能性	136
5.2	塞浦路斯 (Cyprus) 铅矿浆电解	137
5.3	得克斯特克铅矿浆电解 (Dextec-Pb)	139
5.4	北京矿冶研究总院铅矿浆电解 (BGRIMM-Pb) ...	142
5.4.1	原料及工艺流程	142
5.4.2	试验结果	143
5.4.3	阳极反应	143
5.5	中南工业大学铅矿浆电解	147
6	复杂多金属硫化矿矿浆电解	148
6.1	塞浦路斯复杂多金属硫化矿矿浆电解	148
6.1.1	铜-铅-锌硫化矿	148
6.1.2	其他金属硫化矿	150
6.2	哥狄法处理复杂多金属硫化矿	150
6.3	美国原矿山局复杂多金属矿电氧化法	153
6.3.1	原料和矿浆电解槽	154
6.3.2	电解槽反应及离子隔膜	154
6.3.3	敞开式电解槽试验结果	156
6.3.4	密封式矿浆电解槽试验结果	159
6.4	得克斯特克矿浆电解法处理复杂多金属矿	160
6.4.1	不同金属的 Dextec 矿浆电解	160
6.4.1.1	Dextec-Zn	160
6.4.1.2	Dextec-Au, Ag	161
6.4.2	Dextec-复杂多金属矿	162
6.5	北京矿冶研究总院矿浆电解法处理复杂多金 属矿 (BGRIMM-复杂多金属矿)	163
6.5.1	秦岭复杂 Pb-Cu-Au-Ag 矿	163

6.5.1.1	原料	163
6.5.1.2	工艺流程	164
6.5.1.3	矿浆电解的工艺条件	165
6.5.1.4	试验结果	166
6.5.2	桐柏复杂 Pb-Zn-Cu-Au-Ag 矿	166
6.5.2.1	原料	166
6.5.2.2	工艺流程	166
6.5.2.3	试验结果	167
6.5.3	复杂银矿	167
6.5.3.1	原料	167
6.5.3.2	工艺流程	168
6.5.3.3	试验结果	168
6.5.4	复杂金矿	169
6.5.4.1	原料及矿物组成	169
6.5.4.2	工艺流程	170
6.5.4.3	浸出过程机理	171
6.5.4.4	主要工艺条件	174
6.5.4.5	矿浆电解过程中矿物的相变	176
6.5.4.6	扩大试验结果	177
7	矿浆电解在其他方面的应用	179
7.1	矿浆电解法制取 MnO_2	179
7.2	矿浆电解法处理含汞土壤或废渣	179
7.2.1	概述	179
7.2.2	理论分析	180
7.2.3	实验及结果	181
7.3	含金黄铁矿矿浆电解阳极氧化	182
8	元素硫的形成	185
8.1	概述	185
8.2	氯化物浸出黄铜矿过程中元素硫的形成	185
8.2.1	浸出时间	186

VI 目 录

8.2.2 氯化物浓度	187
8.2.3 矿石粒度	188
8.2.4 气氛	188
8.3 黄铜矿矿浆电解过程中元素硫的形成	189
8.4 辉铋矿矿浆电解过程中元素硫的形成	190
参考文献	196

1 绪 论

火法冶金是一种古老的生产金属的方法，与它相比较，湿法冶金是一种更为年轻的科学^[1]。湿法冶金在稀有金属、贵金属、铝、锌、镍、钴的提取中应用得非常广泛，而火法冶金目前仍在铜、铅、锡等金属提取方面占主导地位。湿法冶金和火法冶金各有优缺点及其适用的场合，与其把湿法冶金说成是火法冶金的竞争者，倒不如把它们看作是互为补充、相辅相成的两个方面更为恰当。因此，今后的冶金方法的选择，应该把两者很好地结合起来，以建立能量消耗低，而又无环境污染的冶金方式。

1980年3月5日，国际自然保护联盟（IUCN）发表了“世界保护策略：可持续发展的生命资源保护”，首次提出“可持续发展”（Sustainable development）的概念，根据环境管理术语国际标准 ISO 14050（DIS），可持续发展可表述为“今天的人类不应以牺牲今后几代人的生存环境而满足其需要”^[2,3]。它反映了环境与经济发展之间的关系，二者应是相互依赖，相互促进，又相互制约。可持续发展的核心思想是在经济发展的同时，注意保护资源和改善环境。环境保护既是提取冶金的制约因素，又是强大的推动力^[4]。而能源和资源的短缺，也成为制约提取冶金发展的另一个重要因素。为此，应该大力提倡研究和开发无公害、少污染、低消耗的清洁生产工艺和产品，鼓励采用清洁生产方式使用能源和资源，提高能源和资源的使用效率^[5]。

无疑，在环境保护和资源的综合利用程度方面，湿法冶金比火法冶金具有一定的优越性，特别是在人类长期大规模开采矿石之后，高品位单一金属矿石日益枯竭的今天，对于分离、提取复杂矿、低品位矿中的金属，湿法冶金有着广阔的发展前景^[6]。

但是，湿法冶金的发展也遇到了许多困难，人们在选择湿法冶金时往往会拿它与火法冶金相比较，其中流程长和能耗高是两个严重的障碍。火法冶金往往一步熔炼就可得到金属，而湿法冶

金却要 3~4 个工序。铜电解沉积总槽电压在 2~2.5V 之间，而铜的电解精炼则仅为 0.2~0.25V，铜电解沉积的电能消耗约为电解精炼的 10 倍^[7]。

图 1-1 是一个典型的硫化矿湿法冶金原则流程。

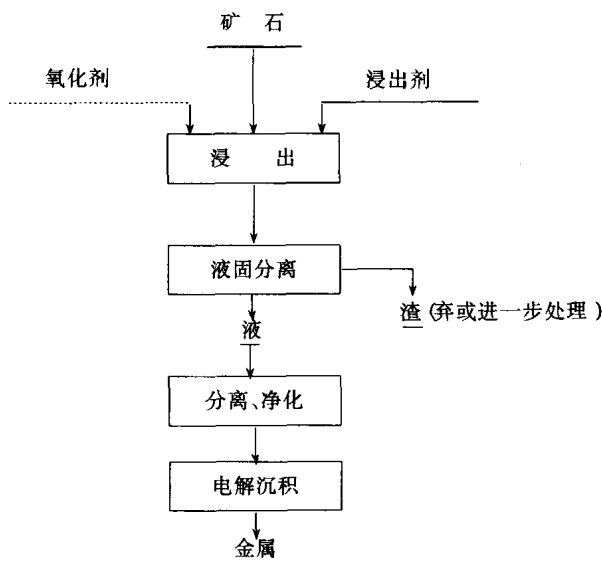
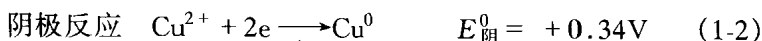
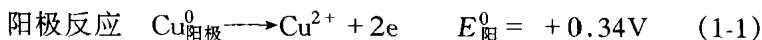


图 1-1 典型的硫化矿湿法冶金原则流程

对于有些矿石来说，如锌精矿和难处理金矿，在浸出前还需要焙烧或采用加压、生物氧化等预处理方法。最简单的湿法冶金也包含了三四个基本工序。如果矿石复杂，还有一系列的金属分离提纯工序。因此，湿法冶金的流程通常比较复杂，其结果是投资大、操作复杂、设备多，而最终反映成本上升，因而竞争力下降。

湿法冶金通常能耗较高，使人不能容忍的是，金属电解沉积的能耗几乎是电解精炼的 10 倍。很显然，存在着十分不合理的因素，而这正是冶金学家的研究对象。

铜电解精炼时发生如下反应：

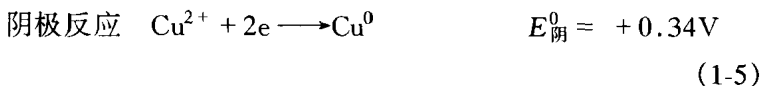
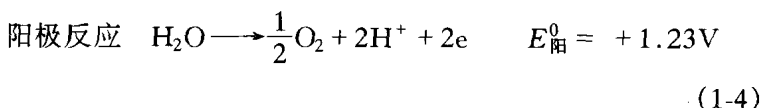


净效应是铜从阳极电化溶解，电子和铜离子移向阴极，铜在阴极析出，总的电化反应是反应 (1-1) 和 (1-2) 之和，即

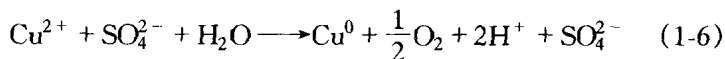


理论的可逆电压为 0V，实际上由于 Cu^{2+} 离子在电解液中迁移受到的阻力和电子流在导线路中电阻，都需要在阳极和阴极间施加电压来克服，加上阴极沉积铜和阳极溶解铜都存在一个数值不大的超电压。因此，工业电解槽的槽电压往往为 0.2 ~ 0.25V。

铜的电解沉积则大不相同，特别是阳极反应，因为阳极是惰性的，不发生铜的溶解反应，故必定存在一个其它的阳极反应。



总的电解沉积反应（包括硫酸根离子）是：



此反应的标准电位为：

$$E_{\text{总}}^0 = E_{\text{阳}}^0 - E_{\text{阴}}^0 = 1.23\text{V} - 0.34\text{V} = 0.89\text{V}$$

除了上式的理论分解电压之外，阳极产生氧气还需要一个很高的超电压，以提供活化能使被吸附的氧原子在阳极上结合为氧气。此外，总的电解槽压还包括其它一些压降（如克服电解液电阻的损失等），如表 1-1 所示。

表 1-1 铜电解沉积槽电压组成

项 目	反 应 式	电 压 值/V
阴极反应	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Cu}^0$	0.34V
阳极反应	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	1.23V
分解电压合计		0.89V
阳极超电位		0.6V
阴极超电位		0.05V
电解液电压降		0.5V
其它		0.05V
总的槽电压		2.1V

从表 1-1 所列数据可以明显看出：阳极反应 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ 的标准电位 (1.23V) 和阳极超电位 (0.6V) 在总的槽电压中占的比重很大，而阳极反应的产物氧气在电解沉积过程中白白放空，产生的氢离子在湿法炼铜流程中往往成为废酸，需要加石灰中和以保证整体流程的酸平衡，由此看来，阳极反应不仅消耗了电解沉积过程中的大部分能耗，还产生了一些毫无用处的废物。

锌电解沉积过程中的情形大致相同，表 1-2 所示是里斯敦电锌厂的槽电压平衡数据^[8]。

表 1-2 里斯敦电锌厂槽电压平衡表

项 目		电 压/V	占槽电压分数/%
阴 极	(1) 可逆阴极电位	- 0.819	
	(2) 阴极超电位	- 0.62	
	(3) 添加剂的作用	- 0.001	
	阴极总电压	- 0.882	25.4

续表 1-2

项 目		电 压/V	占槽电压分数/%
阳 极	(1) 可逆阳极电位	+ 1.217	
	(2) O ₂ 析出的超电位	+ 0.84	
	(3) 添加剂的作用	- 0.216	
	阳极总电压	+ 1.841	53.2
分解电压合计		+ 2.723	78.6
电解液电阻电压降		+ 0.594	17.1
阳极泥电阻电压降		+ 0.15	4.3
槽电压共计		3.467	100

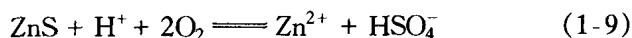
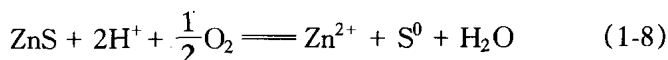
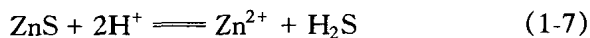
注：电解液成分：Zn44g/L, H₂SO₄99g/L, Mn11g/L, Co10mg/L, 面积电流 526A/m²。

在锌电解沉积过程中，阳极反应所需的能量占了总能耗的 53.2%。同样，阳极反应的产物对锌的提取没有作用。

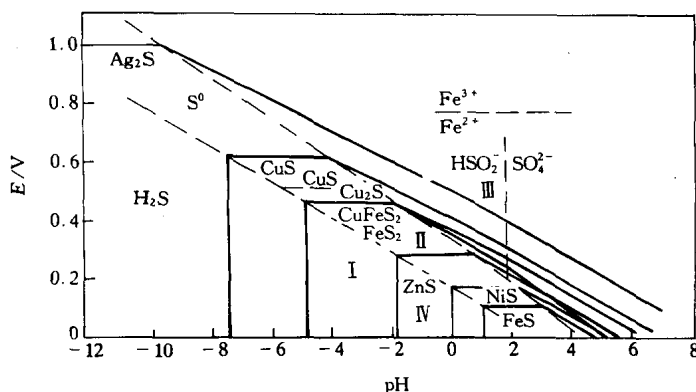
综上所述，金属电解沉积是湿法冶金过程中耗能最高的操作单元，而在电解沉积时阳极反应耗能占据了总能耗的大部分，恰恰又是这个阳极反应产生了无用的产品，有时甚至产出了需要处理的废品，加大了生产成本，这就是电解沉积之所以能耗高的原因所在。

众所周知，金属硫化物在浸出时都要消耗能量，图 1-2 为 M-S-H₂O 系电位 - pH 图^[8]。

以锌为例，图 1-2 的平衡线将图分为四个不同区域，三个液相区（I、II、III）和一个固相区（IV），其平衡方程式分别为：



从 I 转移到 II 时，硫化氢将被氧化成元素硫。从热力学的观点看，添加氧化剂使反应在较高电位下进行，无疑是有利于硫化物的浸出，而动力学实验得出的结论是升高温度，浸出反应速度

图 1-2 M-S-H₂O 系的电位-pH 图

298K, $\text{Cl}_M^{n+} = 1\text{mol/L}$, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 101\text{kPa}$, $a_{\text{H}_2\text{SO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1\text{mol/L}$

增加。生产实践中常常添加氧化剂（如用 FeCl_3 浸出 CuFeS_2 ）或加压浸出（既提高 O_2 在浸出液中的浓度又使反应体系温度维持在浸出剂的沸点之上）的方法，其实质都是要消耗能量。

从以上的分析我们不难得出这样的结论：在湿法冶金流程的总体上存在两个非常不合理的现象，其一是硫化矿的浸出是个氧化反应，通常需要添加氧化剂，而随后的电解沉积过程中的阳极反应也是个氧化反应，其产物（如 O_2 ）是氧化剂却白白放空或变成废物。其二是硫化矿的浸出需要外加能量（如加压浸出），而随后的电解沉积过程中的阳极反应又存在大量的能源浪费。这种状况不仅存在于铜锌湿法冶金过程之中，其它一些金属如镍、钴、锰等的湿法冶金也同样如此，如果能消除或减轻这两个不合理的现象，湿法冶金从整体上必将得到一个重大的飞跃。

根据可持续发展的概念，冶金学家开始考虑是否有可能利用电解沉积过程中的阳极反应来氧化浸出硫化矿，同时用新的阳极反应来取代耗能高的水分解反应，这就是研究矿浆电解这种新的冶金方法的出发点。

所谓矿浆电解是将矿石浸出、部分浸出液净化和电解沉积等