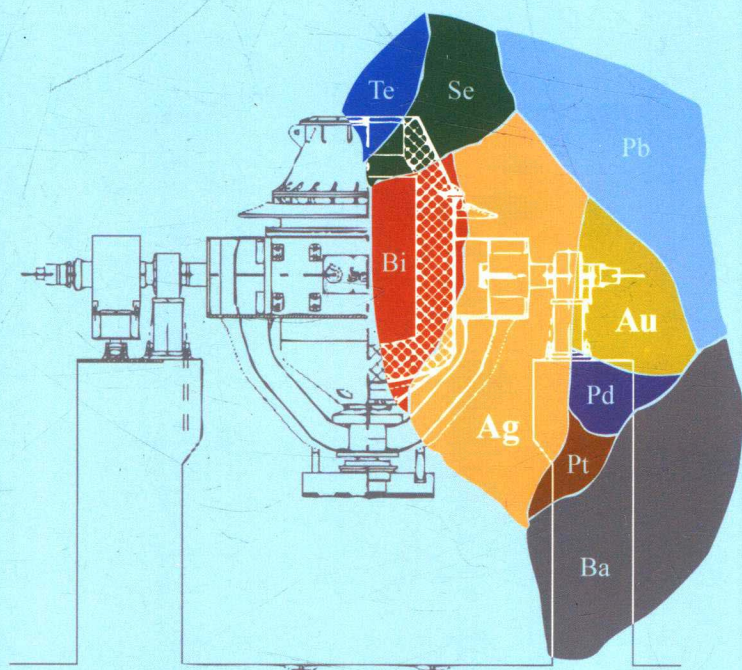


铜阳极泥 卡尔多炉法提取工艺

Extraction Technology of Copper Anode Slime
by Caldo Furnace Method

衷水平 王俊娥

张焕然 陈杭 陈莹 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

铜阳极泥卡尔多炉法提取工艺

衷水平 王俊娥 张焕然 陈杭 陈莹 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书立足于国际主流先进的卡尔多炉火法工艺生产实际,全面系统地阐述了铜阳极泥处理工艺流程。全书共分7章,在详细叙述各工艺过程及操作指标的同时,结合作者的实践经验,着重介绍了铜阳极泥等复杂稀贵金属物料精准分离及稀贵金属综合化、高值化利用技术,将传统工艺与创新技术有机结合,从机理研究、试验研究到生产应用实践,客观真实地反映了行业发展和科技进步成果。

本书可供冶金行业科研、生产和管理人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铜阳极泥卡尔多炉法提取工艺/衷水平等著. —北京:
冶金工业出版社, 2019. 2

ISBN 978-7-5024-8038-7

I. ①铜… II. ①衷… III. ①铜—阳极泥—金属提取
IV. ①TF83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 015381 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 郑小利 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8038-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 2 月第 1 版, 2019 年 2 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 11.25 印张; 218 千字; 167 页

56.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序

铜矿石伴生大量的金、银、硒、碲及铂、钯等稀贵稀散金属，在铜选冶过程中，稀贵稀散金属不断被富集，经铜电解精炼进入铜阳极泥。2017年，我国铜阳极泥产量约8万吨，其中所含金、银、硒、碲、铂、钯的金属量分别占我国年产量的50%、60%、70%、90%、35%、50%左右，铜阳极泥是提取稀贵稀散金属最重要的原料之一。稀贵稀散金属被誉为“现代工业的维生素，创造人间奇迹的桥梁”，各国对稀贵稀散金属的需求与日俱增。我国稀贵稀散金属资源储量相对丰富，但在重视程度和技术水平上都与发达国家有差距。创新开发稀贵金属的利用水平，对我国有着显著的经济价值和重要战略意义。

与铜阳极泥处理的其他工艺相比，目前国际主流先进卡尔多炉火法工艺因具有“设备少、流程短、产品生产周期短”等优点而广受推崇。但由于我国铜矿资源对外依存度高，铜原料来源广泛，导致铜冶炼副产物阳极泥成分复杂多变，使得该工艺面临中间返料多、直收率低、有价元素回收不彻底、产品附加值低等问题。基于此，以紫金矿业为依托的“低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室”稀贵稀散金属研发团队对卡尔多炉火法工艺——铜阳极泥“酸浸预处理—卡尔多炉熔炼、吹炼—金银精炼”处理工艺进行吸收与优化，以“工艺创新与优化、设备研发与集成”为主线，展开协作攻关，逐步形成了铜阳极泥稀贵金属精准分离及高值化、绿色化和智能化综合利用技术。

紫金矿业集团股份有限公司是一家A+H股上市的以金、铜、锌等金属矿产资源勘查和开发利用为主的超大型矿业集团，秉承科技创造

紫金的发展宗旨，25年来紫金矿业始终坚持科技创新，实现技术突破和人才集聚，依托共同发展理念，逐渐在国际矿业中赢得一席之地。近年来，在国家“一带一路”倡议指导下，紫金矿业先后并购多处海外大型铜矿，如Kamoa铜矿、Kolwezi铜矿、RTB Bor铜矿、Timok铜矿、Rio Blanco铜钼矿等，紫金矿业加大铜矿资源持有和开发力度，铜冶炼产能也逐年上升，铜阳极泥等有色二次资源的综合回收架构也逐步趋于完善。

本著作立足于卡尔多炉处理铜阳极泥生产实际，将传统工艺与新技术有机结合，取材紧密联系生产实际，内容丰富，融合了作者多年来的研究成果，系统描述了铜阳极泥卡尔多炉法精准分离技术及装备，完善了稀贵金属二次资源综合利用技术理论体系，对于构建铜冶炼伴生有色资源综合回收架构、促进铜产业结构升级具有重要意义。著作内容将理论与生产实际进行良好结合，也充分体现了紫金矿业立足于汲取创新动力，把握资源综合利用、过程绿色清洁的发展方向，对于从事铜阳极泥资源综合利用的技术人员具有较好的参考价值。同时也希望有更多的科技工作者继续总结经验，潜心钻研，勇于实践，开拓创新，为更合理地开发和利用铜阳极泥等稀贵金属二次资源作出更大的贡献。



2018年12月

前 言

铜阳极泥是铜火法冶炼过程粗铜电解工序产生的副产物，产率主要取决于阳极板成分、铸造工艺以及电解操作条件，质量一般约为阳极板的 0.2%~1.0%。2017 年我国铜阳极泥产量约 8 万吨，富含金、银、铜、硒、碲、铂、钯等多种稀散、稀贵金属，普遍价格为每吨 100 万~150 万元，综合利用价值极高。

铜阳极泥处理工艺可分为火法流程、选冶联合流程、全湿法或以湿法为主的流程，其中主流先进工艺为卡尔多炉处理流程，具有流程短、设备少、成本低等优点，但是生产过程中面临杂质分离难、返料多、附加值低等诸多问题。本书系统总结了卡尔多炉试生产以来系统本身存在的不足之处及结合自身阳极泥特点开展的系列研究和技改工作，全面系统地阐述了铜阳极泥处理工艺流程，结合作者的实践经验，在对国际先进的铜阳极泥“酸浸预处理—卡尔多炉熔炼、吹炼—金银精炼”处理工艺进行吸收与优化基础上，依托“工艺创新与优化、设备研发与集成”为主线的项目研发经验，着重介绍了铜阳极泥精准分离及稀贵金属综合化、高值化利用技术。本书是一本可读性较强的专业书籍，适用性强，可作为冶金行业科研、生产和管理人员的工作指导用书，也可供高等院校相关专业教学参考。

本书主要依托我国黄金行业国家重点实验室（低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室）稀贵金属研发团队完成，撰写过程中

得到了紫金矿业集团股份有限公司、紫金铜业有限公司和福州大学有关领导和同事的鼎力支持和悉心指导。在此，谨向在编写过程中给予帮助的所有人士致以真诚的谢意。

由于作者水平所限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

作 者

2018 年 11 月

作者简介



衷水平，1977年8月生，江西省赣州人，中共党员，博士，教授级高级工程师，国务院特殊津贴专家，福建省“百人计划”人选，“十二五”全国黄金行业科技标兵，福建省“优秀科技工作者”。现任紫金矿业集团股份有限公司紫金矿冶设计研究院院长，福州

大学教授、博士生导师，中南大学兼职教授。“低品位难处理黄金资源综合利用”国家重点实验室学术带头人、学术委员会秘书；“铜绿色生产及伴生资源综合利用”福建省重点实验室副主任、首席研究员。中国有色金属学会有色冶金资源综合利用专业委员会副主任委员，中国黄金研究会会员，福建省金属学会、冶金工业协会常务副理事长。

主要从事金、铜火法/湿法冶金关键技术及新工艺，稀/贵金属资源综合利用等研究与开发工作。主持国家“973计划”课题、国家自然科学基金、福建省杰出青年基金、福建省STS项目及企业横向项目20余项，组织实施和作为骨干参与国家重点研发计划、国家“973计划”、国家“863计划”、福建省区域重大项目及企业横向项目30余项。获省部级科学技术奖一等奖2项，二等奖3项。在《Hydrometallurgy》《Minerals Engineering》《Journal of Central South University of Technology》《Acta Physico-Chimica Sinica》《中国有色金属学报》《稀有金属》等国内外著名学术期刊上发表论文100余篇，其中SCI/EI收录20余篇。申请国家发明专利60余件，获授权发明专利30余件。起草《铜矿湿法浸出技术要求》等国家技术要求4项。

目 录

1 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 铜阳极泥的来源	2
1.3 铜阳极泥的性质	3
1.3.1 铜阳极泥的化学组成	3
1.3.2 铜阳极泥的物相组成	3
1.4 铜阳极泥处理技术发展概况	4
1.4.1 传统火法—电解工艺	5
1.4.2 半湿法工艺	6
1.4.3 全湿法工艺	7
1.4.4 选冶联合法	8
1.4.5 住友法	9
1.4.6 INER 法	9
1.4.7 热压酸浸—卡尔多炉法	10
1.5 卡尔多炉法处理铜阳极泥工艺概述	11
1.5.1 工艺流程	11
1.5.2 主要技术经济指标	14
参考文献	15
2 铜阳极泥预处理	17
2.1 铜阳极泥预处理理论基础	17
2.1.1 预处理过程动力学理论	18
2.1.2 预处理过程热力学研究	18
2.2 工艺流程	22
2.3 硫酸钡脱除	23
2.3.1 硫酸钡的影响	23
2.3.2 基本原理	25
2.3.3 主要设备	26

2.4 脱铜	27
2.4.1 铜的影响及脱除方法	27
2.4.2 常压浸出	30
2.4.3 高压浸出	30
2.4.4 主要设备	32
2.5 银、硒、碲回收	38
2.5.1 碲强化浸出	38
2.5.2 银、硒回收	39
2.5.3 碲回收	40
2.5.4 主要设备	41
参考文献	42
3 卡尔多炉冶炼工艺	44
3.1 卡尔多炉的应用发展	44
3.2 工艺概述	45
3.3 还原熔炼	46
3.3.1 基本原理	47
3.3.2 应用实例	49
3.4 氧化吹炼	51
3.4.1 基本原理	51
3.4.2 应用实例	53
3.5 主要设备	59
3.5.1 卡尔多炉主体	60
3.5.2 炉衬与炉砖	62
参考文献	65
4 烟气净化	66
4.1 烟气净化的概念和意义	66
4.1.1 收尘	66
4.1.2 净化	67
4.2 工艺概述	67
4.3 烟气洗涤与净化	67
4.3.1 基本原理	68
4.3.2 主要设备	69
4.4 有价金属回收	72

4.4.1 基本原理	73
4.4.2 应用实例	73
参考文献	75
5 朵儿合金电解	76
5.1 朵儿合金冶炼方法	76
5.1.1 银火法精炼	76
5.1.2 银化学精炼法	76
5.1.3 银电解精炼	77
5.2 工艺概述	78
5.3 银电解造液	78
5.3.1 传统造液	79
5.3.2 清洁造液	80
5.4 银电解工艺	81
5.4.1 基本原理	81
5.4.2 常规电解	84
5.4.3 高效电解	86
5.4.4 应用实例	87
5.5 银锭浇铸	89
5.5.1 浇铸原理	90
5.5.2 应用实例	93
5.6 银电解液净化	100
5.6.1 稀贵金属回收	101
5.6.2 电解后液净化与循环	102
参考文献	106
6 银阳极泥综合回收	108
6.1 概述	108
6.2 银阳极泥中银的回收	110
6.2.1 基本原理	110
6.2.2 应用实例	112
6.3 银阳极泥中金的回收	113
6.3.1 基本原理	113
6.3.2 应用实例	115
6.4 银阳极泥中铂、钯回收	119

6.4.1	基本原理	119
6.4.2	应用实例	121
参考文献		121
7	金属高值化	123
7.1	铂、钯精炼	123
7.1.1	铂、钯精炼原理	123
7.1.2	工艺概述	127
7.1.3	应用实例	130
7.2	粗硒精制	133
7.2.1	原理及工艺概述	134
7.2.2	应用实例	138
7.3	碲高值化利用	142
7.3.1	碲及其处理工艺	142
7.3.2	碲化亚铜渣提碲	145
7.3.3	中间返料提碲	153
7.4	熔炼渣综合回收	155
7.4.1	铅铋合金生产概述	156
7.4.2	铅铋合金提纯	161
参考文献		167

1 绪 论

1.1 概述

铜是人类最早发现和使用的金属之一，属于战略性资源，在国民经济发展中起着极其重要的作用，随着工业的持续性发展，其需求量和产量越来越大。我国是世界上第一大铜生产国和消费国，目前 80% 的铜依赖火法冶炼工艺生产。

铜火法冶炼过程中，硒、碲、金、银、铂、钯等稀贵金属主要富集在铜电解精炼产生的阳极泥中，因此阳极泥具有价值大、稀贵金属富集程度高的特点，阳极泥中稀贵金属的科学化、合理化、高值化提取对企业经济效益的提高具有十分重要的意义。就目前国内外的铜阳极泥数量而言，大多数仍采用传统的火法工艺处理，即阳极泥经脱铜脱硒—还原熔炼—氧化吹炼—电解精炼等工艺得到金银产品。为了克服传统工艺生产周期长、污染严重等缺点，国内外研究学者立足于现有流程，对传统工艺进行了改进和完善，并致力于研究节能、环保和高金银回收率的铜阳极泥湿法处理工艺，开发出铜阳极泥处理新技术，如铜阳极泥全湿法处理工艺、选冶联合处理法、住友法、热压浸出法和“INER”法等。各企业根据铜阳极泥物料中的各组分含量、物理化学性质的差异，以及生产规模的大小实际选择不同的处理方法，以最大限度地回收其中的有价金属，实现资源利用最大化。

卡尔多炉又称为氧气斜吹转炉或氧气顶吹转炉，最大特点是既可以倾动也可以沿纵轴旋转，炉料接触充分、反应快。卡尔多炉起初被用作钢铁行业高磷、高硫生铁和废钢的冶炼，二十世纪六七十年代才开始用于有色金属冶炼，现已被用于镍冶金、锌冶金、烟尘冶炼、废杂铜等二次资源回收及铜阳极泥处理领域。卡尔多炉处理铜阳极泥的工艺为“酸浸预处理脱铜—卡尔多炉熔炼—金银精炼”，主要工艺过程为酸浸脱除大部分阳极泥中的铜，同时部分硒、碲进入浸出液，在 SO_2 的还原作用下，硒与溶液中 Ag^+ 形成 Ag_xSe_y 渣，经干燥后进入卡尔多炉处理；碲在铜粉还原作用下生成 Cu_2Te 沉淀。脱铜阳极泥卡尔多炉熔炼过程中，硒以 SeO_2 的形式挥发经文丘里洗涤形成 H_2SeO_3 溶液；金银形成朵儿合金并浇铸成阳极板。合金阳极板经银电解—阳极泥金精炼等工序得到金、银产品及铂钯精矿。与其他工艺相比，卡尔多炉火法工艺具有工艺流程短、工艺设备较少、占地面积小、生产周期短、能耗低、生产成本低、对原料适应性好等优点，而且卡尔多炉工艺产能大、环境条件好、废水处理量小。

紫金铜业有限公司铜阳极泥处理工艺采用国际主流先进的“常压-加压预脱铜处理—卡尔多炉熔炼—金银精炼工艺”，工艺流程如图 1-1 所示。

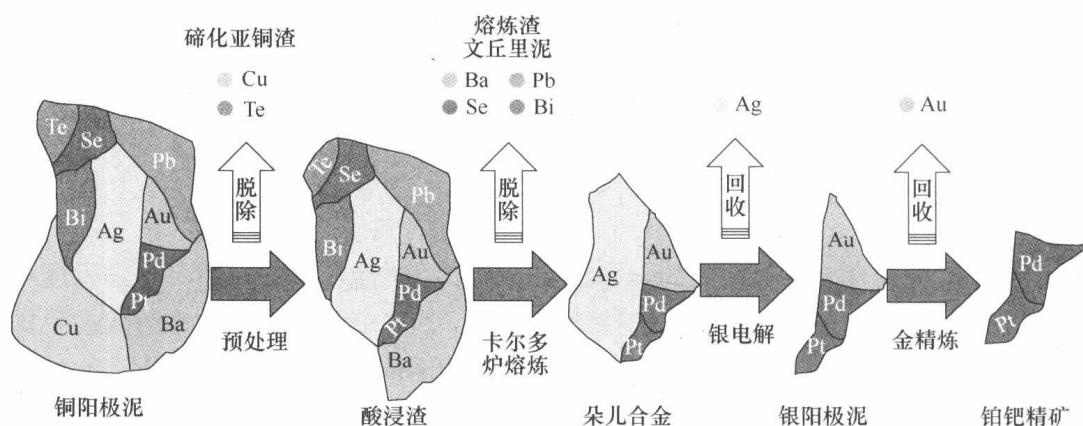


图 1-1 卡尔多炉处理铜阳极泥工艺流程

卡尔多炉主体设备来自芬兰奥图泰公司，主要包括卡尔多炉熔炼系统、直线浇铸系统、控制系统等。阳极泥处理系统自 2013 年初投入试生产以来，根据工艺本身存在的不足，结合自身铜阳极泥特点，开展生产工艺优化，可操作性及经济指标稳步提高。依托该项目生产实际，以“工艺创新与优化、设备研发与集成”为主线，展开协作攻关，形成优化的铜阳极泥稀贵金属精准分离及综合化、高值化利用技术，解决行业发展的技术瓶颈，国内知名冶金专家一致认定该项目技术整体达到“国际先进”水平。

1.2 铜阳极泥的来源

铜冶炼过程中，阳极炉火法精炼产出的阳极板铜品位为 98.9%~99.3%，此外还含有金、银、铂、钯、硒、碲等稀贵金属及少量其他杂质。为了提高铜产品质量，提升铜产品加工性能，实现稀贵金属高效回收，需要进行电解精炼。电解精炼产品为阴极铜，电解槽底的不溶性泥状细粒物质俗称铜阳极泥。

阳极板上的杂质按其电解时行为可分为四类^[1]：

(1) 比铜正电性的金属和以化合物形式存在的元素。金、银和铂族元素均是正电性金属，它们在阳极上不进行电化学溶解而落至槽底；硒、碲等与金、银、铜形成复杂化合物。由于这些元素和化合物在阳极不会电化学溶解或与电解液反应，因此沉入槽底成为阳极泥的一部分。

(2) 在电解过程中形成不溶化合物的铅、锡。铅在阳极溶解时形成不溶性的 $PbSO_4$ 沉淀；锡以二价离子形式进入电解液，被氧化为四价锡后水解为 $Sn(OH)_2SO_4$ 进入阳极泥中。

(3) 比铜负电性的镍、铁、锌。镍、铁、锌在电解时几乎全部溶解进入电

解液中；一些不溶性的镍云母和氧化亚镍会附着在阳极表面，使槽电压升高，甚至导致阳极钝化。

(4) 电位与铜相近的砷、锑、铋。由于此类杂质电位与铜接近，电解时可能在阴极析出；同时会形成 BiAs_2O_4 、 SbAs_2O_4 等絮状物，机械夹杂进入阳极泥中。

1.3 铜阳极泥的性质

1.3.1 铜阳极泥的化学组成

铜阳极泥一般呈灰黑色，杂铜阳极泥由于含有较高含量的 Pb、Sb 等重金属元素而呈浅灰色^[2,3]。铜阳极泥的组成十分复杂，其成分主要取决于阳极板成分、铸造工艺和电解技术条件^[4]，一般地，铜电解阳极泥产率平均为阳极板质量的 0.2%~1%。通常情况下，铜阳极泥中含有 Cu、Ag、Au、Se、Sb、Pb、Te、S、Bi 和铂族金属等，含水率在 40%左右，普遍价值为每吨 100 万~150 万元。来源于硫化铜矿处理过程产生的阳极泥中含 Au、Ag、Pb 较多，而来源于镍铜矿处理过程产生的阳极泥中含铂族元素较多，Au、Ag 含量较少^[5]。国内某大型铜冶炼厂的阳极泥成分见表 1-1。

表 1-1 某冶炼厂阳极泥化学成分 (%)

编号	Cu	Se	As	Bi	Pb	Te	S	Au	Ag
1	17.21	4.88	4.50	2.30	8.34	1.28	9.20	0.34	9.06
2	16.65	5.56	4.20	2.31	10.88	1.60	7.22	0.45	7.42

1.3.2 铜阳极泥的物相组成

铜阳极泥的粒度通常为 147~74 μm (100~200 目)，物相组成较为复杂，各种金属存在形式也多种多样，其中铜主要以 Cu、 Cu_2S 、 Cu_2Se 、 Cu_2Te 形式存在；银主要为 Ag、 Ag_2Se 、 Ag_2Te 及 AgCl；金一般以游离状态存在。铜阳极泥的主要金属赋存状态见表 1-2^[6~8]。

表 1-2 铜阳极泥中主要金属赋存状态

元素	赋存状态
金	$\text{Au}, (\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$
银	$\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{Se}, \text{Ag}_2\text{Te}, (\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2, \text{AgCl}$
铜	$\text{Cu}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{Se}, \text{Cu}_2\text{Te}, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuSO}_4$
硒	$\text{Ag}_2\text{Se}, \text{Cu}_2\text{Se}, \text{Se}$

续表 1-2

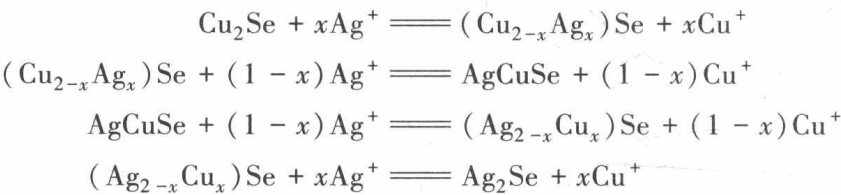
元素	赋 存 状 态
碲	Ag_2Te , Cu_2Te , $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, Te
铅	PbSO_4 , PbSb_2O_6
锑	Sb_2O_3 , SbAs_2O_4
锡	SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{SO}_4$
铋	Bi_2O_3 , BiAs_2O_4
镍	NiS , NiO , $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Cu}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{NiO} \cdot \text{Sb}_8\text{O}_8$

铜阳极泥相当稳定，在室温下氧化不明显。在没有空气的条件下不与稀硫酸和盐酸作用，但能与硝酸发生强烈反应；在有空气作氧化剂时，可缓慢溶解于硫酸和盐酸，并能直接与硝酸发生强烈反应。

在空气中加热阳极泥时，硒、碲等成分会被氧化形成亚硒酸盐和亚碲酸盐，也可形成 SeO_2 、 TeO_2 等可挥发组分。

铜阳极泥与浓硫酸共热会发生氧化及硫酸化反应，铜、银及其他贱金属形成相应的硫酸盐，硒、碲氧化成氧化物及硫酸盐，硒的硫酸盐随温度的提高可进一步分解成 SeO_2 而挥发。

阳极泥中存在大量的硒化物相，是 Cu 和 Ag 的重要载体，主要呈环状或碎片环的片状结构，往往与 NiO 紧密相接。有的硒球体是中空的，有的球体则充满了多孔硒。阳极泥中银以银-铜-硒化物存在，这是因为在电解时银发生溶解，并与阳极泥层的 Cu_2Se 颗粒迅速反应。银富集的具体反应如下所示：



阳极泥中大多数的碲存在于 Cu_2Se 固溶体中，经化学分析可以发现 Cu_2Te 和 $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$ 相，但由于其含量少，很难直接观察到；此外，部分碲存在于 CuAgTe 相中，但这部分也可能离散为单独的多孔物质 Ag_2Te 。金颗粒很少能直接观察到，其存在于 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及氧化相中。金的颗粒通常为圆球形，而呈穗状的金颗粒镶嵌在硒化合物上。阳极泥中的镍可能赋存于 NiO 、 $(\text{Cu}, \text{Ni})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 Cu-Ni-Sb 氧化物的状态。

1.4 铜阳极泥处理技术发展概况

铜阳极泥中含有金、银、硒、碲及铂族元素等稀贵金属，是提取稀贵金属的重

要原料^[9,10]。铜阳极泥处理方法有多种,使用较为广泛的有传统的火法—电解工艺、半湿法工艺、全湿法工艺、选冶联合法、热压浸出法等^[11]。当今阳极泥处理工艺技术发展的一个重要趋势是设法把湿法与火法工艺的优点集中起来,克服彼此的缺点,扬长避短,开发应用湿法与火法工艺优点相结合的先进工艺流程。

1.4.1 传统火法—电解工艺

目前国内外应用较广的铜阳极泥处理方法是传统火法—电解工艺,即阳极泥经硫酸化焙烧脱硒、稀酸浸出脱除铜、脱铜阳极泥经还原熔炼、氧化精炼、电解精炼后得到金、银产品,工艺路线如图 1-2 所示。传统火法处理铜阳极泥过程发展时间长,工艺较为成熟,对不同阳极泥原料的适应性强,处理流程简洁,有价金属元素回收率高,但也存在着生产周期长,环境保护难以稳定等缺点。

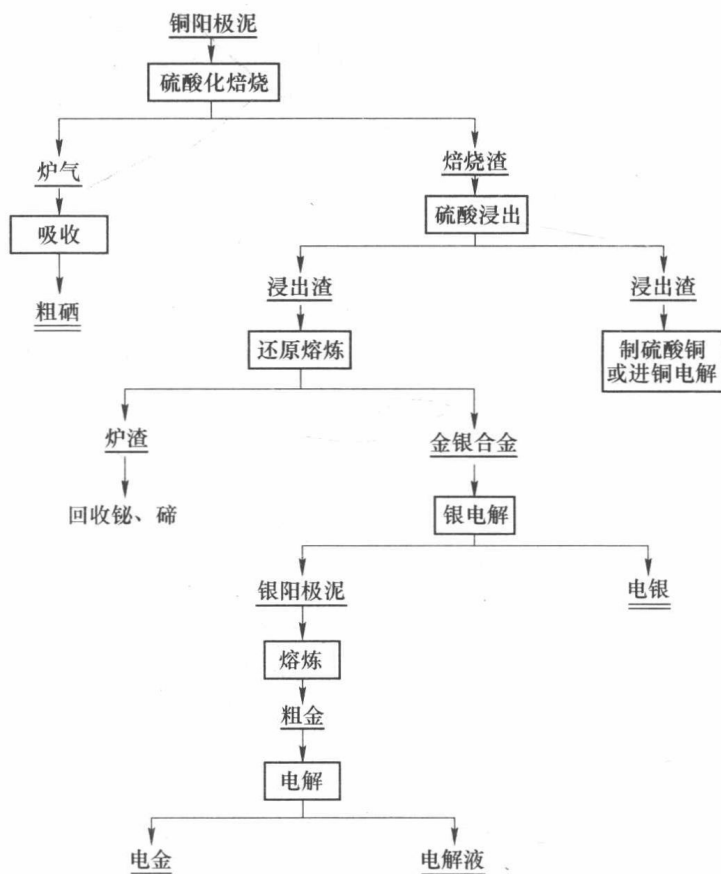


图 1-2 铜阳极泥传统火法—电解工艺流程图

为了改善传统工艺的不足,国内外许多研究人员立足于现有流程,对传统火法—电解工艺中不合理的工艺流程进行了改进及完善^[12~16],采用新方法、新技术,减少中间物料的积压,给企业带来显著的经济效益。