

# 铜湿法冶炼工艺原理与应用拓展研究

邵毕成 汪宏涛

中国十五冶金建设集团有限公司 湖北武汉 430075

**摘要:**铜是一种重要的金属元素,被广泛地应用于现代生产。随着经济的迅速发展,对铜的需求日益增长,但传统的火法冶炼工艺存在着环境污染和能源消耗大等问题。由于湿法冶炼工艺具有效率高和适应性强等特点,已成为冶炼工业的一个重要发展趋势。本文以铜湿法冶炼工艺为重点,对其中的原理进行深入的分析,并以实际工程为例进行应用扩展研究。以期通过工艺的优化,进一步提高其使用价值与推广前景。

**关键词:**铜湿法冶炼;工艺原理;应用拓展

在全球范围内,高品位铜矿石逐渐枯竭,而复杂、难处理铜矿石的综合利用已是大势所趋。铜湿法冶炼工艺因其对低品位复杂铜矿资源的适应性强、能耗低、对环境污染小等特点,在铜冶炼中的应用日益受到重视。对铜湿法冶炼工艺原理与应用扩展进行系统研究,对促进铜冶炼工艺进步,提高资源利用率,实现产业可持续发展,具有重大的理论与现实意义。

## 一、铜湿法冶炼工艺原理

### 1. 湿法冶炼的含义和特点

湿法冶炼是指利用溶剂的化学溶析效应,将铜(如矿石、焙砂等)中的Cu离子转移到液相中,经提取、电解等物化手段进行分离纯化。其核心思想是通过溶剂对Cu的选择溶出,破坏铜矿中Cu和脉石之间的化学键合,生成Cu的溶液,实现Cu的定向萃取。相较于火法冶炼,湿法冶炼具有原料适应能力强的优势:可以处理含铜低品位氧化铜和复杂多金属矿物,如东区氧化铜和磁选精矿等,可以实现含硫、砷等难处理矿物的焙烧-浸出,大幅拓展资源利用领域。在湿法过程中,既可实现铜的高效回收(回收率达到92.8%),又可同时回收钴(80.24%)。绿色低碳特点:与传统的火法冶炼相比(每吨铜耗散800-1200 kg标煤)相比,湿法冶炼每吨铜耗电量可以降低到300-500 kg/m<sup>3</sup>,且二氧化硫等大量烟气排放,本项目中焙烧烟气经过处理后SO<sub>2</sub>可回收为酸,且循环后排放指数明显高于传统的火法工艺。流程柔性设计:流程可随物料组成进行动态调节,如东区采用高低铜抽提对不同浓度浸出液进行分级处理,实现了装置运行参数(pH等)的实时调节,实现了规模化生产和智能化管理<sup>[1]</sup>。

### 2. 萃取工艺原理

萃取工艺作为湿法冶炼的“富集核心”,提取过程的实质是通过液-液两相间的接触作用,使Cu在有机相与水相中的分布不同而发生定向传递。以“高、低铜提取+水洗+反萃”为基础,将Cu<sup>2+</sup>11.78 g/L、Co<sup>2+</sup>4.10 g/L和有机相(23%LIX984N+77%260)进行配比,使Cu<sup>2+</sup>与LIX984N中的羟基(-OH)进行络合,形成2R-OH+Cu<sup>2+</sup>⇌(R-O)<sub>2</sub>Cu+2H<sup>+</sup>。生成的螯合物在有机相较易溶解,使铜转移至有机相,释放H<sup>+</sup>,以提高水相中的酸性(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>由9.00 g/L增加到25.77 g/L)。采用二级提取法,将铜从11.78g/L降低到0.82g/L,提取率大于93%。当溶液中含有Cu<sup>2+</sup>4.43 g/L的低铜浸提液与提取得到的有机相(O/A=5.2)发生接触,残留在有机相中的萃取物继续与低浓度的铜离子进行反应,使水相中的铜浓度进一步下降到0.18g/L。在相同的有机相中,高、低铜提取共享一个有机相中,通过对序列的差别设计,达到对不同浓度的铜溶液的有效处理,从而避免了对有机相的重复配置和浪费。采用二次反萃工艺,将含Cu<sup>2+</sup>(约10.44 g/L)与电解后贫溶液(180 g/L)(含180 g/L)进行二次反萃,利用硫酸所产生的H<sup>+</sup>反向驱动络合作用,将铜离子回流至水相中:(R-O)<sub>2</sub>Cu+2H<sup>+</sup>⇌2R-OH+Cu<sup>2+</sup>形成的富电解溶液(含有Cu<sup>2+</sup>44.95 g/L),在电沉积中,有机相损失只有3 kg/tCu,大大降低了生产成本<sup>[2]</sup>。

### 3. 电积工艺原理

电积是铜离子转化金属铜的重要环节,利用电解池原理,使铜阴极沉积和阳极氧化,以Pb-Ca-Sn不溶阳极和316L不锈钢阴极体系为研究对象,电富液进入电积槽后(Cu<sup>2+</sup>44.95 g/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>165 g/L),Cu<sup>2+</sup>发生Cu<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>

=Cu还原反应,以316 L不锈钢为阴极,沉积尺寸为1200×976mm,电流密度为270~330A/m<sup>2</sup>,铜离子形成≥99.95%纯度的阴极铜,每5~7天剥片1次。以铅-钙-锡合金为阳极,研究其在酸性环境下催化分解水制氢的机理。将电解液中氢氧化还原为氢氧化钙,将电解还原液中SO<sub>4</sub>由165 g/L提高到180 g/L, Cu<sup>2+</sup>降低到35 g/L,回流到反萃步骤。为了提高工作效率,采取了如下的控制措施:等电极间隔98mm,降低了器件的内阻损失,使沟道电压保持在1.8~2.2 V,电流效率达到90%以上;在槽表面涂覆聚丙烯微球,有效降低了SO<sub>4</sub>的挥发,改善作业环境;为防止供电不稳定,在槽内设有后备电源,保持槽内温度和电解液的流通,防止了极板钝化。

#### 4. 钴生产工艺原理

以“除铁-沉钴-除镁”为主线,采用“除铁-沉钴-除镁”流程,从低铜萃余液中高效回收钴,在低铜萃余液(含有Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>1.87 g/L, Co<sup>2+</sup>2.13 g/L)中, Fe呈二价/三价态,采用氧化-中性协同去除:通入1.5%~2.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>空气,将Fe<sup>2+</sup>氧化成Fe<sup>3+</sup>:通过添加20%CaO浆液调整pH至3.5~4.0,使得Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>生成氢氧化物析出,从而实现Fe(OH)<sub>3</sub>+3CO<sub>2</sub>↑;实验结果表明,当反应温度为55~60℃时,铁脱除效果达到100%,铁液中的铁含量降低到0.00 g/L,从而为下一步沉钴提供有利条件。采用分步沉淀法(含Co<sup>2+</sup>1.92 g/L),通过分步沉淀法提高钴的回收率和纯度。pH值为7.2~7.5,10 h后,钴盐沉淀率达到80%以上,并生成含有钴(OH)<sub>2</sub>的炉渣;通过添加10%的活性氧化镁浆料,使其与Co<sup>2+</sup>直接反应,形成氢氧化钴: MgO+CoSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O=Co(OH)<sub>2</sub>↓+MgSO<sub>4</sub>,将pH值调整到8.5~9.0,经过4.5 h的沉淀,钴渣中钴的含量大于99%,得到的钴渣钴含量≥35%。本项目针对二步沉钴(含有Mg<sup>2+</sup>10.40 g/L)长时间循环过程中存在Mg<sup>2+</sup>(Mg<sup>2+</sup>10.40 g/L)的问题,采用添加20%CaO浆液调整pH值到10.5~11.0,使得Mg<sup>2+</sup>生成氢氧化镁析出: MgSO<sub>4</sub>+CaO+3H<sub>2</sub>O=Mg(OH)<sub>2</sub>↓+CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O→40~55℃,4 h后去除率达到61%,溶液Mg含量下降到6.00 g/L,有效防止体系结垢和萃取剂的降解<sup>[3]</sup>。

#### 5. 焙烧工艺的原理

焙烧法是对铜精矿进行预处理的一种预处理过程,采用沸腾炉硫酸化焙烧,将含铜38%Cu、12%S的铜精矿在沸腾炉中与空气充分接触,然后在650~670℃下进行氧化分解:黄铜矿氧化为2CuFeS<sub>2</sub>+7O<sub>2</sub>=2CuO+2FeO+4SO<sub>2</sub>↑;铜硫化:由

CuS+O<sub>2</sub>=CuO+SO<sub>2</sub>↑生成的SO<sub>2</sub>烟气,其含量为10.8%(体积分数),在710℃时,含尘量440 g/Nm<sup>3</sup>,通过表面冷却器、旋风收尘器和电收尘器对其进行处理,使其粉尘含量低于500 mg/m<sup>3</sup>,满足生产酸的需要。一部分氧化铜与二氧化硫、氧化氮发生反应,形成硫酸铜: CuO+SO<sub>2</sub>+0.5O<sub>2</sub>=CuSO<sub>4</sub>;在此条件下,焙砂中CuSO<sub>4</sub>的含量提高到59.52%,而可溶性Cu的含量提高到80%,从而为下一步用稀硫酸进行浸取提供方便。焙烧产物中还含有CuO(3.30%)和CoSO<sub>4</sub>(4.41%)等。流化反应:利用高炉底部向煤粉中吹入气体,形成悬浮态,具有较大的气固接触面积,比固定床提高3倍~5倍,单机处理能力为12.57t/h;通过硫氧化物的氧化释放热量来保持炉温的稳定,只有在开启的时候才需要用柴油进行预热,每年消耗40t燃油,具有明显的节能效果;在渣尘分离中,75%左右的焙砂通过烟排出,炉底的溢流渣和收尘设备收集的灰尘分开进行水淬,保证了铜、钴的完全回收。

### 二、铜湿法冶炼工艺的拓展应用

#### 1. 项目概述

某混合矿开发的湿法冶金项目,建立东中区协同运行的冶炼系统,并以此为基础开展研究。东部是新的核心产能区域,规划产能为2023~2039年的东部氧化铜精矿、硫化铜精矿和中区的硫化铜精矿。在工艺流程方面,东部将在2023年前完成萃取-电积-钴产-焙烧体系,包括萃取系列2套、除铁箱5个、电积箱624个、一段沉钴池5个、除镁池2个等,年生产能力为22万t(LME-A),钴15,000 t(粗制氢气氧化钴)。中区在现有氧化矿石扩充设备的基础上,将持续发展中区(2022~2037年)氧化铜矿石及每一家选矿厂所产精矿石。其中,中区硫化铜精矿需转往东区焙烧(2023年将有1座焙烧炉投入使用,2027年将增加1座),焙砂送回中区进行湿法工艺处理,形成“东区焙烧-中区浸出”的跨区域协同工作。该计划的总体服役时间为2039年,中区的产能将随着选矿厂(2027年)的逐步释放,到2026年,阴极铜、钴分别为237.6 kt/a、24.8 kt/a,到2037年将逐渐减少到10.1 kt/a、0.05 kt/a;而东区的产能则在2023~2035年维持高位,2039年因资源衰减,将降至95.2 kt铜和7.4 kt钴<sup>[4]</sup>。

#### 2. 剖析关键工艺应用

##### 2.1 萃取工艺的应用

通过物质衡算,实现单级提取率大于90%,二级累积提取率大于98%,提余铜量降低到0.82 g/L。对于

4.43g/L的铜液，在进行2阶段提取的过程中，利用高比O/A=5.2降低到0.18g/L，而不会发生钴离子的共萃（保持钴的浓度2.13 g/L）。在反萃工艺中，除氧/A为1.6外，电解富液铜浓度由35 g/L提高到44.95 g/L，达到了高浓度电沉积的要求；反萃后，有机相铜质量分数降低到4.14 g/L，回收效率达到95%。设备选择的实际情况：提取箱选用316 L不锈钢材料，混合腔容积108 m<sup>3</sup>，设计为3 min，搅拌强度0.8 kW/m<sup>3</sup>，以保证有机相与水相完全乳化。该净化室面积为1061 m<sup>2</sup>，以5.1 m<sup>3</sup>/(h·m<sup>2</sup>)的澄清速度为5.1 m<sup>3</sup>/(h·m<sup>2</sup>)，有效分离面积为2254 m<sup>3</sup>/h，水相为1127 m<sup>3</sup>/h，实际运行中，相分离时间控制在20分钟以内，第三相污染物产生量只有0.3%；采用独立三相污泥处理体系（离心+活性粘土），达到了有机相回收的目的。

### 2.2 电积工艺应用

在电积槽群系统集成中，624个电积槽按照8套排列，每组78个槽，采取“4槽/组×2组/整流系统”的分配方式，单个槽大小7150×1220×1600 mm，包含69片阴极板（1200×976 mm）、70片阳极板（1178×916 mm），通过98 mm的同极距，实现了槽中电流密度的均匀分布。该槽是由聚乙烯树脂混凝土浇筑而成，具有较好的耐腐蚀性和良好的绝缘性能，测量槽电压的变化不超过±0.1 V，电流效率高达90%，单槽的生产能力为108kg，整个系统的运行率达到96%。在智能控制系统中，电积车间配备4台整流柜（单机容量48501A），利用PLC系统对260–330 A/m<sup>2</sup>的电流密度进行实时调控，并与电积液循环系统（55–60℃）、酸性（55–60℃）、酸性（CO<sub>4</sub>165–180 g/L）进行在线监控，从而达到自动闭环控制的目的。为应对电网的波动，采用保槽式电源开关，保证在断电情况下仍能以10%的额定电流保持电解槽温度，防止阴极片钝化，使电池的重复利用率达到99%<sup>[5]</sup>。

### 2.3 钴生产工艺应用

除铁过程的精确控制，在除铁过程中，采取5槽分级布置（1台中和槽+4台除铁槽），每个槽体积为2460 m<sup>3</sup>，以940 m<sup>3</sup>/h的流量来计算，7小时的停留时间保证了完全的氧化还原反应。通过1.5%~2.5%SO<sub>2</sub>-空气混合气体，将Fe<sup>2+</sup>氧化成Fe<sup>3+</sup>，并添加20%CaO浆料，调整pH值至3.5–4.0，实现Fe(OH)<sub>3</sub>析出，实测Fe+OH<sub>3</sub>，实测铁去除率100%，钴损失率<3%。本项目拟采用水蒸气夹套加热方式，以55~60摄氏度的高温，促进Fe(OH)<sub>3</sub>的

絮凝，同时防止Co<sub>2</sub>的水解和析出，并通过300天的连续生产，获得了铁渣中钴含量≤0.5%的稳定运行。本项目拟采用双阶段沉钴工艺，采用底部液流Mn(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等替代试剂，经10 h（pH7.2–7.5）处理，使钴沉淀率达到80%以上，生成的混渣回流至二级沉淀池。第二步沉钴过程中，添加95%活性MgO浆料（0.89 t/tCo），pH值在8.5–9.0之间，在4.5 h内，钴的析出率在99%以上，得到的钴渣中钴的含量超过35%。本项目提出了一种新的制备方法，通过对钴渣进行回收，使钴渣的水分含量由60%下降到40%，比传统的一步法可节约25%的MgO用量。

### 结论

总之，铜湿法冶炼工艺因其原料适应性强、能耗低等优点，在处理低品位复杂铜矿方面极具潜力。萃取、电积与焙烧等工艺是铜湿法冶炼过程中的重要工序，通过对工艺参数及设备的选择进行合理优化，可以有效地提升过程的效率与质量。通过对高-低铜提取、分子筛炉硫酸焙烧等创新工艺的研究，取得了较好的经济与社会效益，为铜湿法冶炼工艺拓展应用起到了示范作用。

### 参考文献

- [1] 马波, 董浩勇, 肖鹏, 孙旭. 湿法冶炼中锌粉有效利用率的提升工艺研究[J]. 冶金与材料, 2025, 45(01): 29–31.
- [2] 郭慧, 申洪涛, 叶林, 罗祖龙, 李琳穗, 王平, 柴纤, 宋吕. 四川稀土矿湿法冶炼酸浸工艺优化与创新研究进展[J]. 中国有色金属, 2024, (S2): 169–173.
- [3] 唐亚峰, 彭竣, 石晓, 沈吉峰, 康辉辉. 复杂锑精矿碱性湿法冶炼工艺含锑多硫化物锑资源回收利用的研究[J]. 湖南有色金属, 2024, 40(03): 24–29.
- [4] 刘锐利, 赵次娟, 戴镇璇, 雷吟春, 孟云, 谭琴, 廖圆, 齐伟, 王凯. 黄金湿法冶炼含氟废水深度处理工艺比选[J]. 广东化工, 2024, 51(04): 107–110.
- [5] 崔佳娜, 吴班. 钽铌精矿湿法冶炼过程“三废”综合治理工艺设计[J]. 稀有金属与硬质合金, 2023, 51(06): 23–28+32.
- [6] 孙胜杰, 杨小辉. 湿法冶炼大截面箱罐内衬防腐工艺[J]. 安装, 2023, (12): 51–54.