

湿法冶金 的研究与发展

陈家镛 杨守志 柯家骏 毛铭华 等著

SHIFA YEJIN DE
YANJIU YU
FAZHAN

冶金工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

湿法冶金的研究与发展

陈家镛 杨守志 等著
柯家骏 毛铭华

北京
冶金工业出版社
1998

内 容 提 要

本书系中国科学院化工冶金研究所建所以来关于湿法冶金的研究与发展的总结,主要包括四方面内容:难浸取矿石的湿法冶金及相关的反应动力学和反应工程学的研究,溶剂萃取技术及相关的工程学研究,用湿法冶金方法制备金属粉末材料,着眼于改善生态环境的湿法冶金新工艺。全书共10章,在每章(节)后都列出了主要参考文献,对书中的主要名词术语编录了索引,以方便读者查阅。全书由陈家镛院士主编,并由陈家镛、杨守志、柯家骏、毛铭华四人组成编委会,中国科学院化工冶金研究所第四研究部(原第四研究室)的同志分工编写。陈家镛(第1、6、10章)、杨守志(第2、5章)、柯家骏(第3、4章)、毛铭华(第8章)、范正(第7章)、张懿(第9章)负责汇总和整理各节执笔人的手稿,形成各章,最后由编委会校对,陈家镛审定和统一。

本书可作为从事湿法冶金科研、生产人员及相关专业教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金的研究与发展/陈家镛等著. —北京:冶金工业出版社,1998.8

ISBN 7-5024-2203-X

I. 湿… II. 陈… III. 湿法冶金 IV. TF111.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 06526 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 美术设计 王耀忠 责任校对 侯瑁

北京昌平新兴胶印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998年6月第1版;1998年6月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;20.25印张;539千字;627页;1-1500册

38.00元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

献给中国科学院化工冶金研
究所成立 40 周年

并谨以此书献给为中国科学
院化工冶金研究所的湿法冶金科
研工作做出贡献的同志们

参 加 编 写 人 员 名 单

(以姓氏汉语拼音为序)

曹昌琳	陈家镛	邓 彤	范 正
方兆珩	龚 乾	柯家骏	李希明
梁焕珍	陆克源	卢立柱	毛铭华
毛在砂	杨传芳	杨守志	喻克宁
张登君	张 懿	赵 瑾	赵由才
周学玺	朱 屯	伍志春	

44090

目 录

1 绪论	1
2 难处理矿石的湿法冶金	4
2.1 引言	4
2.2 云南东川汤丹难选氧化铜矿的湿法冶金	5
2.2.1 汤丹铜矿的物化性质及地质概况	5
2.2.2 加压氨浸法处理东川汤丹难选氧化铜矿	8
2.2.3 汤丹氧化铜矿的硫化、浮选联合流程	20
2.2.4 元素硫相转移歧化硫化-浮选汤丹氧化铜矿	23
2.3 镍矿的湿法冶金	27
2.3.1 金川镍矿的湿法冶金	27
2.3.2 含镍红土矿的湿法冶金	38
2.4 砷钴矿的加压碱浸	55
2.4.1 摩洛哥砷钴矿的概况	55
2.4.2 半工业试验的工艺流程及设备	56
2.4.3 加压碱浸的试验结果	59
2.4.4 固液分离及砷酸钠结晶	61
2.4.5 半工业试验的主要技术经济指标及存在问题	63
2.4.6 碱浸渣的酸分解及除铁砷扩大试验	64
2.4.7 由砷酸钠制取砷酸钙	65
2.4.8 含砷污水处理	66
2.5 钨矿的碱浸	67
2.5.1 概述	67
2.5.2 实验方法	68
2.5.3 结果与讨论	68

2.5.4	小结	75
2.6	攀枝花铁水钠化钒渣提钒及回收钠盐	76
2.6.1	实验室研究结果	77
2.6.2	扩大实验结果	81
2.6.3	半工业试验结果	82
2.7	硫化矿的加压氧化浸取	86
2.7.1	硫化锌矿	86
2.8	难处理金矿的湿法冶金	95
2.8.1	硫代硫酸盐浸取	95
2.8.2	硫脲法浸金	101
2.8.3	水溶液氯化浸取金	109
2.8.4	铅基金矿处理工艺	116
3	矿石及矿物的浸取动力学	125
3.1	引言	125
3.2	黄铁矿加压氧化浸取动力学及机理	126
3.2.1	概述	126
3.2.2	实验方法	127
3.2.3	实验结果及讨论	128
3.3	硫化镍加压酸浸动力学及氧化溶解电化学	134
3.3.1	NiS 加压氧化酸浸动力学	134
3.3.2	硫化镍阳极溶解电化学	136
3.3.3	硫化镍电解精炼中降低能耗的研究	140
3.4	含镍磁黄铁矿的酸性氧压浸出动力学	141
3.4.1	物料性质	142
3.4.2	磁黄铁矿的水相氧化	142
3.4.3	氧压的影响	143
3.4.4	初始酸度的影响	143
3.4.5	温度效应	146
3.4.6	物料组成的影响	146

3.4.7	铜镍浸出与磁黄铁矿氧化的关系	147
3.4.8	磁黄铁矿精矿湿法处理策略	147
3.5	碳酸铵溶液中方铅矿氧化规律及动力学	149
3.5.1	碳酸铵溶液中硫化铅阳极氧化电化学研究	149
3.5.2	碳酸化转化过程的强化	152
3.5.3	碳酸化转化过程的动力学规律	153
3.6	元素硫的歧化反应动力学	154
3.6.1	元素硫的歧化反应	154
3.6.2	处理实验体系的数学模型	155
3.6.3	pH 的影响	155
3.6.4	温度效应	156
3.6.5	元素硫的歧化反应机理	156
3.6.6	元素硫歧化反应的相转移催化	157
3.7	钼氧化物的碳酸化浸取动力学	162
3.7.1	概述	162
3.7.2	实验结果与讨论	163
3.8	氧化铈矿盐酸浸取动力学	174
3.8.1	概述	174
3.8.2	实验样品和方法	175
3.8.3	实验结果和讨论	175
3.8.4	小结	181
3.9	白钨矿碱浸动力学	181
3.9.1	概述	181
3.9.2	实验方法	182
3.9.3	实验结果和讨论	182
3.9.4	小结	187
3.10	银在氨性溶液中反应动力学	188
3.10.1	概述	188
3.10.2	实验结果与讨论	188
3.10.3	小结	199

3.11 展望	201
4 浸取方法的新发展	202
4.1 引言	202
4.2 超细磨矿浸取	202
4.2.1 实验部分	203
4.2.2 实验结果和讨论	204
4.2.3 小结	210
4.3 微波预处理矿石	212
4.3.1 概述	212
4.3.2 实验方法	212
4.3.3 实验结果和讨论	213
4.4 难处理金矿的微生物氧化预处理	218
4.4.1 微生物方法处理含砷金矿提金研究实例	219
4.4.2 细菌氧化硫化矿的机理及动力学模型研究	224
4.4.3 小结	225
4.5 新生态硫对氧化铜矿的湿法硫化	226
4.5.1 概述	226
4.5.2 矿石性质	227
4.5.3 实验方法及原理	227
4.5.4 实验结果及讨论	228
4.5.5 小结	231
4.6 交变电场中碱分解矿石	232
4.6.1 概述	232
4.6.2 实验方法	232
4.6.3 实验结果和讨论	232
4.6.4 小结	239
4.7 煤-油聚团提金工艺与工程	240
4.7.1 概述	240
4.7.2 煤-油聚团提金过程的基础	240
4.7.3 煤-油聚团提金的吸附设备	241

4.7.4 结论和讨论	244
4.8 展望	245
5 浸取反应工程学的研究	247
5.1 引言	247
5.2 气体提升反应器	247
5.2.1 固体颗粒的悬浮性质	248
5.2.2 临界沉淀速度	251
5.2.3 固体颗粒沉淀堵塞的条件	254
5.2.4 固体粒子浓度分布	256
5.2.5 气升式反应器内的气液传质	258
5.2.6 气升式反应器的流体力学性质——二维二流体 模型	264
5.2.7 气升式反应器的二维二流体模型	271
5.2.8 多层气体提升式反应器	277
5.3 喷流反应器	280
5.3.1 喷流反应器的能耗	281
5.3.2 多级喷流搅拌反应器的停留时间分布	281
5.4 浸取反应的过程模拟	284
5.4.1 多孔固体内的有效扩散系数	285
5.4.2 钢渣提钒浸取过程的数学模型	297
6 溶液中金属离子的溶剂萃取分离	318
6.1 引言	318
6.2 硫酸盐溶液中铁的分离与回收	328
6.2.1 概述	328
6.2.2 伯胺及其与中性给体试剂萃取与分离铁	328
6.2.3 酸性磷酸酯及与相转移试剂的萃取 与反萃铁	334
6.2.4 叔胺及其与磷酸酯类混合溶剂萃取与反萃	340

6.2.5 萃取铁的动力学	343
6.3 钒、铬的溶剂化萃取分离	346
6.3.1 钒、铬的萃取分离	346
6.3.2 伯胺溶剂化萃取钒的机理	348
6.4 钨、钼的溶剂化萃取分离	349
6.4.1 伯胺溶剂化萃取分离钨、钼及其规律	349
6.4.2 胺类与中性给体试剂协同萃取钨及钨、钼 分离	351
6.5 铼、钽的溶剂化萃取分离	356
6.5.1 铼、钽的萃取分离	356
6.5.2 铼的溶剂化萃取机理	358
6.6 钨酸钠和钼酸钠溶液中磷、砷和硅杂质的溶剂 萃取分离	360
6.6.1 概述	360
6.6.2 伯胺-磷酸三丁酯从钨和钼溶液中分离杂质	361
6.6.3 萃取机理的研究	365
6.7 镍、钴萃取分离	367
6.7.1 阴离子交换体系	367
6.7.2 阳离子交换萃取	369
6.7.3 不同氧化态钴的萃取	372
6.7.4 萃取动力学和机理	373
6.8 含铜金矿酸浸液萃取法分离铜	377
6.8.1 概述	377
6.8.2 萃取剂的选择及其浓度的影响	377
6.8.3 稀释剂的影响	378
6.8.4 纯 Cu(II) 体系中铜的萃取行为	378
6.8.5 铁的萃取及对铜萃取的影响	379
6.8.6 铜的反萃取	381
6.8.7 台架试验结果	382
6.9 硫代硫酸盐溶液中金的萃取分离	382

6.9.1	概述	382
6.9.2	中性磷(膦)氧萃取剂萃取 Au(I)	383
6.9.3	胺类萃取剂萃取 Au(I)	385
6.9.4	混合溶剂萃取 Au(I)	386
6.9.5	从硫代硫酸盐溶液中萃取分离 Au、Ag、Cu、 Zn、Ni	388
7	溶剂萃取工程的研究	392
7.1	引言	392
7.2	液滴的运动和传质	393
7.2.1	研究单液滴行为的重要性	393
7.2.2	液滴的运动	393
7.2.3	液滴的传质	396
7.3	新型混合澄清萃取器的设计和操作性能	400
7.3.1	概述	400
7.3.2	混合澄清萃取器的改进	400
7.3.3	改进后的混合澄清萃取器的操作性能	404
7.3.4	混合澄清萃取塔用于稀土矿浆萃取过程	407
7.4	转盘萃取塔	409
7.4.1	概述	409
7.4.2	短塔技术	410
7.4.3	转盘塔连续相的轴向混合	413
7.4.4	根据转盘塔轴向浓度分布的参数估计	416
7.4.5	转盘塔预分布器	417
7.4.6	转盘塔的优化控制	418
7.4.7	高粘性液体萃取塔	419
7.5	震动板萃取塔的研究	421
7.5.1	概述	421
7.5.2	分散动力学	423
7.5.3	震动筛板塔中液滴的破碎与凝聚	424

7.5.4	液液分散动力学中的某些重要函数	428
7.5.5	震动筛板塔的预分散	431
7.5.6	震动筛板塔中液滴的破碎与凝聚	431
7.5.7	震动筛板塔的液泛点	436
7.6	展望	438
7.6.1	单液滴及液滴群的运动与传质	438
7.6.2	液液分散动力学	438
7.6.3	预分布器	439
7.6.4	生物工程中的萃取技术	439
8	湿法冶金与材料制备	440
8.1	引言	440
8.2	水溶液加压氢还原制取金属粉末	444
8.2.1	概述	444
8.2.2	水溶液加压氢还原基本原理	444
8.2.3	加压氢还原制取 Ni 粉	455
8.2.4	加压氢还原制取 Co 粉	459
8.2.5	加压氧还原制取 Cu 粉	462
8.3	浆料加压氢还原制取微细和超细金属粉末	468
8.3.1	概述	468
8.3.2	碱式碳酸镍(BNC)浆化氢还原制取超细镍粉	469
8.3.3	氢氧化镍碱性水浆氢还原制备超细镍粉	471
8.3.4	氢氧化钴浆化氢还原制备超细钴粉	475
8.4	加压氢还原制取低价氧化物粉末	479
8.4.1	加压氢还原制取氧化亚铜	479
8.4.2	高压氢还原制取低价氧化钼	484
8.4.3	加压氢还原制取低价氧化钨	488
8.5	液相沉积法制备单金属复合涂层粉末	490
8.5.1	加压氢还原制备 Ni、Co 包覆涂层粉末	490

8.5.2	化学镀法制备金属涂层粉末	502
8.6	固相热扩散法制备合金复合涂层粉末	508
8.6.1	基本原理	508
8.6.2	Ni-Cr-Al/D.e. 复合涂层粉末的制备	510
8.6.3	Ni-Cr/Cr ₃ C ₂ 复合涂层粉末的制备	520
8.6.4	合金复合涂层粉末的特殊性能及应用	524
8.7	水热反应法制备超细氧化物陶瓷粉末	527
8.7.1	超细氧化铝粉的制备	527
8.7.2	低钠氧化铝微粉的制备	530
8.7.3	超细 ZrO ₂ 粉末的制备	531
8.7.4	锆钛酸铅(PZT)粉末的制备	536
8.8	有机胺钨酸盐热分解法制备超细 W、WC 粉末	539
8.8.1	有机胺钨酸盐的制备	540
8.8.2	有机胺钨酸盐热分解制备超细 W、WC 粉末 ...	540
8.8.3	有机胺钨酸盐热分解产生的气体定量分析 以及对环境的影响	543
8.9	化学沉淀法制备磁性粉末	544
8.9.1	概述	544
8.9.2	碱性条件下 α -FeOOH 生成的规律	545
8.9.3	酸性条件下 α -FeOOH 生成的规律	550
8.9.4	水热合成 γ -Fe ₂ O ₃	555
8.10	溶剂萃取反胶团法制备超细氧化物粉末	556
8.10.1	磷酸三丁酯(TBP)-煤油溶液在无机酸介质中 萃取锆的反胶团行为	557
8.10.2	利用反胶团制备 ZrO ₂ 超细粉	563
9	湿法冶金与清洁生产	566
9.1	引言	566
9.2	铬盐的清洁生产新过程	569
9.2.1	概述	569

9.2.2	铬铁矿液相氧化的热力学分析	570
9.2.3	铬铁矿液相氧化的动力学测定	573
9.2.4	浓碱介质中铬盐的结晶分离规律研究	573
9.2.5	工艺流程和主要技术经济指标	574
9.2.6	结论与建议	578
9.3	碳酸化转化湿法炼铅	579
9.3.1	概述	579
9.3.2	矿石性质	579
9.3.3	工艺过程简述	580
9.3.4	碳酸化转化炼铅工艺中的关键技术	581
9.3.5	结论	585
9.4	废铅蓄电池的回收利用	586
9.4.1	概述	586
9.4.2	铅蓄电池结构	586
9.4.3	固相电解工艺和原理	587
9.4.4	固相电解的影响因素	588
9.4.5	固相电解工艺条件和技术指标	590
9.4.6	结论	591
9.5	重金属污泥的综合回收与污染治理	591
9.5.1	概述	591
9.5.2	重金属污泥氨浸过程的工艺化学研究	592
9.5.3	氨浸流程中镍、钴与钨、钼分离的新方法研究 ...	598
9.5.4	氨浸流程的重金属分离	600
9.5.5	加压氧化碱浸从铬铁渣中回收铬	601
9.5.6	密闭氨浸的蒸氨-吸收-浸取的多釜轮环操作 系统研究	602
9.5.7	工艺流程与工业化实践	602
9.6	含砷铜烟灰的湿法处理	605
9.6.1	概述	605
9.6.2	实验方法	606

9.6.3 实验结果和讨论	606
9.6.4 小结	611
9.7 废催化剂的再生利用	613
9.8 展望	616
 10 结语.....	 618
 主要名词术语索引.....	 620

1 绪 论^①

湿法冶金是将矿石、经选矿富集的精矿或其他原料经与水溶液或其他液体相接触，通过化学反应等，使原料中所含的有用金属转入液相，再对液相中所含各种有用金属进行分离富集，最后以金属或其他化合物的形式加以回收的方法。湿法冶金过程可以认为由4个主工序组成，即

(1) 粉碎磨细矿石或再经焙烧等预处理，使矿石中所含有用金属能顺利转入液相。

(2) 矿石原料与液相接触，使有用金属转入液相。

(3) 对浸取后矿浆进行固液分离。

(4) 富集、分离、纯化溶液中的有用金属，最后用各种方法以金属或化合物的形式回收各种金属。

湿法冶金是一个既年青而又古老的技术。我国西汉时代就已经知道从硫酸铜溶液中用铁置换铜，称为胆铜法^[1]，汉代《淮南万毕术》书中已有记载。宋代(1086~1100年)已用胆铜法生产铜，当时的张潜著有《浸铜要略》^[2]，该书是最早的湿法冶金专著之一。湿法冶金由于需要使用多种化学原料，它的发展有赖于化学工业的发展，需要化学工业为其提供需用的各种化学制品，因此早期湿法冶金的发展落后于火法冶金。1888年拜耳发明用氢氧化钠溶液加热浸取铝土矿制取三氧化二铝，再经熔盐电解法制取金属铝，是湿法冶金的一个重大发展。

在第二次世界大战时期，由于发展核武器等的需要，成批的化学工程师及化学工作者参与铀提取及铀冶金方面的工作，从此溶剂萃取及离子交换等化工分离技术进入湿法冶金，同时也创造

① 执笔人：陈家镛。