

目 录

绪 言

第一篇 浸 出

第一章 一般原理	3
第一节 浸出剂.....	3
第二节 方法与设备.....	7
第三节 原理.....	14
第二章 金属的浸出	17
第一节 金和银.....	17
第二节 铂族金属.....	36
第三节 铜和镍.....	38
第四节 硒.....	45
第三章 氧化物的浸出	46
第一节 无氧化剂时.....	47
第二节 有氧化剂时.....	71
第三节 有还原剂时.....	78
第四章 硫化物的浸出	80
第一节 无氧化剂时.....	81
第二节 有氧化剂时.....	83
第三节 细菌浸出.....	103
第五章 硒化物和碲化物的浸出	109
第一节 铜电解精炼阳极泥.....	109
第六章 砷化物的浸出	113
第一节 首先氧化成砷酸盐.....	113

第二节	有氧化剂时	114
第七章	磷酸盐的浸出	117
第一节	独居石砂	117
第八章	硅酸盐的浸出	122
第一节	粘土中提铝	122
第二节	硅铍石矿中提铍	124
第三节	铈榴石中提铈	125
第四节	硅质页岩和花岗岩中提铀	128
第九章	其他	129
第一节	氯化物	129
第二节	硫酸盐	130
第三节	碳质矿床	131

第二篇 浸出液的处理

第十章	结晶	135
第一节	温度的影响	136
第二节	有机溶剂的影响	136
第三节	络合剂的影响	136
第四节	分步结晶	137
第十一章	吸附	139
第一节	引言	139
第二节	活性炭	139
第三节	在炭上吸附的机理	143
第四节	应用	145
第十二章	离子沉淀	148
第一节	引言	148
第二节	还原沉淀	149

第三节	碳酸盐	152
第四节	氯化物	153
第五节	氰化物	154
第六节	氟化物	155
第七节	氢氧化物	156
第八节	草酸盐	163
第九节	过氧化物	164
第十节	磷酸盐	164
第十一节	硫化物	166
第十二节	铀酸盐	167
第十三章	金属沉淀	169
第一节	原理	169
第二节	方法及设备	175
第三节	应用	180
第十四章	气体沉淀	184
第一节	引言	184
第二节	硫化氢	185
第三节	二氧化硫	186
第四节	一氧化碳	188
第五节	氢	189
第十五章	离子浮选及沉淀浮选	210
第一节	方法	210
第十六章	离子交换	212
第一节	引言	212
第二节	一般原理	212
第三节	离子交换剂材料	215
第四节	性能	221

第五节	在非水介质中的性质·····	235
第六节	应用·····	238
第十七章	溶剂萃取 ·····	248
第一节	引言·····	248
第二节	萃取剂·····	250
第三节	原理·····	262
第四节	有机相·····	267
第五节	水相·····	278
第六节	工程技术·····	289
第七节	应用·····	297

绪 言

湿法冶金可分为二个性质的过程：

(1) 使欲提取的矿物或处理过的矿物自矿石或其他产物中转入溶液，亦即浸出。

(2) 使欲提取的金属自溶液中脱出。

与古来的火法冶金相比，这是一门比较新的技术。不论是药剂还是使用这些药剂的化学知识都是晚近才出现的。现今，湿法冶金不但可与火法冶金相媲美，而且常较其经济。溶剂萃取、离子交换以及加压气体沉淀金属都是该领域极其引人注目的成就。

湿法冶金的优点可概括如下：

(1) 可从浸出液中直接得到纯金属。例如，加压氢沉淀、置换沉淀或电积。

(2) 如果在过程中兼用汞齐冶金的话，则由不纯净的浸出液中可回收得到高纯金属。

(3) 大多数浸出剂不与矿石中的硅质脉石起作用；而在火法冶金过程中这些脉石必然要造渣。

(4) 与炉子耐火衬里的损坏，以及必需定期停炉与更新相对比，湿法冶金的腐蚀问题相对要轻些。

(5) 大多数湿法冶金过程是在室温进行，因此，就无需像火法冶金那样消耗大量燃料。

(6) 处理浸出产物要比处理冰铜、渣和金属便宜得多且容易得多。

(7) 湿法冶金过程特别适于低品位矿石。

(8) 湿法冶金过程可从小规模着手随后按需要而扩

大；而火法冶金过程通常都设计为大规模作业，因为建造一个大炉子较建造总能力相同的几个小炉子要经济。

(9) 湿法冶金厂不像熔炼厂那样污染环境。在现时，由于防止大气污染已普遍引起人们的重视，该因素正起着重要的作用。

然而，用湿法处理矿石时也面临诸如不溶脉石和浸出液分离所可能出现的那样一些困难。同样，浸出液中极少量杂质即可对金属电积起坏的影响，这就迫使预先需要一个彻底净化作业。而且，由于湿法冶金过程通常在室温下进行，因而过程比较缓慢，而火法冶金作业因其在高温下实施，因而较为迅速。

第 一 篇

浸 出

第一章 一般原理

浸出就是借助于溶剂从固体中提取其可溶组份的过程。在提取冶金中，就是从矿石或精矿中溶解某一定矿物（或数种矿物），或者从诸如焙烧矿、冰铜、废合金、阳极泥等冶金产物中溶解某一定组份的过程。就此而言，浸出能达到两目的之一：

（1）分解矿石、精矿或冶金产物以回收其有价金属。

（2）浸出矿石或精矿中易溶组份（通常是脉石矿物），以使其呈较富形式，例如，用盐酸浸出浮选的钨精矿以溶解除去方解石和磷灰石。

矿石必须细磨以便释出可浸出的矿物。然而，浸出前矿石粒度通常由经济因素决定。

第一节 浸 出 剂

浸出剂的选择取决下列多种因素：

（1）被浸出物料的物理特性和化学特性。

（2）试剂的价格。

（3）试剂及其随之而引起的结构材料的腐蚀作用。

（4）对欲浸出组份的选择性。

（5）再生的能力，例如，用 H_2SO_4 浸出 ZnO 时，酸可在电积时再生。

对矿石中特定的矿物而言，浸出剂的选择取决于：

1. 浸出剂的浓度 有时，提高浸出剂的浓度对欲提取矿物的浸出收效不大。相反，却增多了另一些矿物的溶解。例如，铜的氧化矿酸浸时，控制酸度对不欲浸出的矿物的溶解有很大的影响。

2. 温度 有时，增加温度对增加欲提取矿物的浸出效率影响不大，但却明显地增加杂质的含量。以致必须要冷却浸出剂到最适宜的温度。内华达州威特海格特斯浸出铜的氧化矿便是这样。夏天，浸出液经由冷却塔而循环，以保持溶液温度 29.5°C 。超过这个温度，铜的浸出效率很少增加，但却立即见到杂质显著增多。

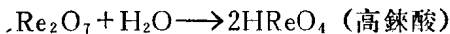
3. 接触时间 延长溶剂与矿石的接触时间，能导致增加溶液中杂质百分含量。例如，当矿石和稀硫酸接触时，铜的氧化矿物首先从矿石中溶出，呈长石和绢云母的铁和铝的矿物在酸的作用下慢慢分解而跟着继续溶解。这样，就应当选择能导致最高铜的回收率和最小杂质污染程度的最短接触时间。

一种新的成功的浸出剂足以引起一场湿法冶金的革命。采用氰化钠浸出金和银的矿石便是一个例证。

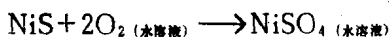
通常使用下述浸出剂：

(一) 水

常常单独用水浸出硫酸盐化或氯化焙烧的焙烧矿，如浸出硫酸锌或经处理的黄铁矿烧渣。亦可用于从焙烧 MoS_2 的烟灰中浸出 Re_2O_7

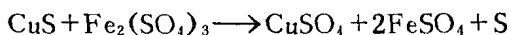


在加压的空气或氧参与下和温度 150°C 时，水能溶解硫化物并使其转化为硫酸盐，例如：



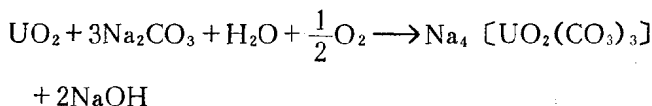
(二) 盐溶液

1) 硫酸铁——用于浸出硫化矿：

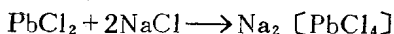
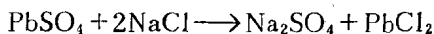


生成的亚铁盐能被空气氧化并可将其循环使用。

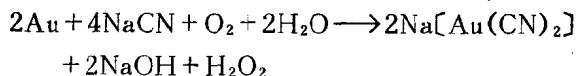
2) 碳酸钠——用来浸出铀矿：



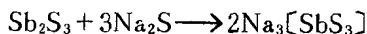
3) 氯化钠——用来浸出 PbSO_4 ：



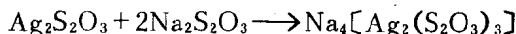
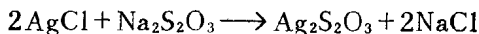
4) 氰化钠——用来从矿石中浸出金和银：



5) 硫化钠——用来浸出硫化矿物，形成可溶的多硫化合物：

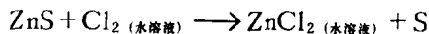


6) 硫代硫酸钠——用来浸出用食盐焙烧矿石所产生的氯化银：



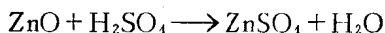
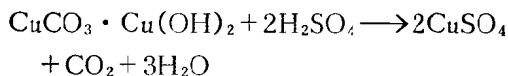
(三) 氯水

氯水曾一度用来浸出金矿，而当发现了氰化法之后便被废弃了。曾建议用氯水来浸出硫化矿，例如：

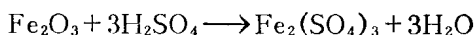


(四) 酸

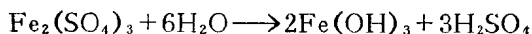
硫酸是最重要的浸出剂。它不但是最便宜的酸，而且在使用中遇到的腐蚀问题比较容易解决，同时能有效地分解大多数矿石。它可以以稀的、浓的、有时还与氢氟酸混合而使用。在很多情况下是将电解废酸调整到要求的浓度而使用的。氧化矿在稀硫酸中容易溶解，例如：



矿石中像氧化铁这样的杂质也被溶解：

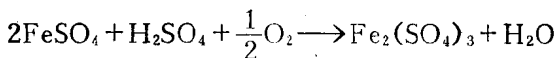
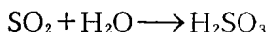


但是，如果酸度降低，由于水解作用而可将它除去：

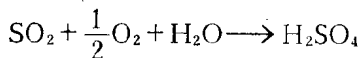


钛矿物仅在酸度高时才能溶解，若溶解之后酸度降低，则同样会发生水解。浸出时，碳酸盐额外地消耗了酸并引起发泡。

曾提出过在有 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子时，或活性炭作为催化剂时以水溶液氧化 SO_2 来制造硫酸。其反应是：



总的反应如下：



其他的酸，如盐酸及硝酸，仅在有限的范围内应用。由于亚硫酸能够浸出某些矿石，如低品位锰矿类型的矿石而获得新的应用。王水被用来浸出自然铂矿，以及用分银法来分

离金和银。

(五) 碱

氢氧化钠主要用来溶出铝土矿中的铝、分解独居石砂、浸出黑钨矿和白钨矿。氢氧化铵可用来提取那种能从其矿石中形成可溶氨络物的金属（如铜和镍）。碱浸有下述优点：

（1）腐蚀问题可以忽略不计；（2）对含有很多碳酸盐脉石的矿石具有最大适应性；（3）由于不浸出氧化铁，因而有较好的选择性。

第二节 方法与设备

矿石品位以及有价矿物溶于一特定试剂之难易是确定选择浸出方法的支配因素。在下述各部分将叙述最普通的浸出方法：

(一) 就地浸出

该法主要用于那些不宜于开采及运输的品位太低的铜矿石。这种矿石简单破碎之后，便就地经受长时间的浸出。利用矿石中的硫化铁，在空气与水的共同作用下，经过数星期甚至数年时间的氧化而形成硫酸铁。最终产物基本上是硫酸铜而汇集在隧道里。该氧化反应是放热的，所发出的热有助于氧化作用的继续进行。在亚利桑纳州迈阿密的迈阿密铜业公司生产中所见到的就是这种方法一个例子。该公司浸出已采过的、平均含铜0.15%的铜矿。

有人（1964年）建议用充二氧化碳的水在 42.3 公斤/厘米²或更高压力下就地浸出地下矿床中的铀和稀有矿物。自从采用核爆炸破碎矿体以来，目前，就地浸出已引起人们认真的考虑。

(二) 堆浸或堆积浸出

最先应用这种方法是在十六世纪德国哈茨山地区。根据处理的吨位量，平出一块大约 90×120 米地面，再铺一层沥青。之后用翻斗车将低品位矿石在基面上堆积成高 $6 \sim 9$ 米平面。然后在堆顶喷洒水或稀硫酸，浸出液则汇集在矿堆底部的沟流中。有时，将多孔直管按一定间隔插入矿堆内部，既可有利的流动，又可允许空气环流以促进浸出过程。

在另一种情况下，按照一定的间隔开挖了贯穿整个敷底宽度的沟渠。在每一条沟中铺设一直径 10.16 厘米的带孔管子，然后覆盖上石子。之后，用拖拉机将大小约 2.5 厘米的矿石堆向该地并整平到 $6 \sim 9$ 米高。两根平行的直径 15.24 厘米的硬聚氯乙烯管与埋设管垂直正交，并与其卸液端相连接。硬聚氯乙烯管卸液入 378.5米^3 的坑中。

在西班牙里乌-廷土大规模地用堆浸从黄铁矿中浸出铜和锌。矿堆用水淋洒，并留置很长时间以经受空气、水以及铁盐的作用，直至大部分铜转变为硫酸铜为止。表1—1和图

表 1—1 里乌-廷土矿的堆浸(1942年)

矿 石 分 析			浸 出 液 分 析	
名 称	浸 出 前 %	浸 出 后 %	名 称	克/升
Cu	1.25	0.4	Cu	1
Pb	1.50	1.28	Pb	(
Zn	2.0	0.9	Zn	1
As	0.5	0.3	As	0.1
Bi	0.05	0.01	Bi	0.001
Fe	42.0	41.75	Fe(II)	3
S	47.5	48.0	Fe(III)	1
SiO ₂	5.0	3.75	H ₂ SO ₄	10
H ₂ O	—	~3.0		

1-1给出该过程的一些数据。

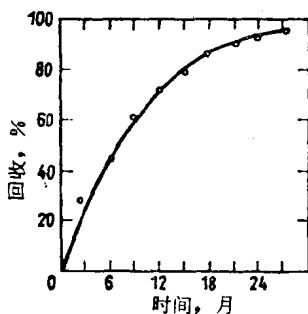


图 1-1 铜回收率和堆浸时间的关系(里
乌-廷土黄铁矿堆浸)

当黄铁矿完全浸出后，载于货车并运往硫酸制造厂。

堆浸亦应用于浸出低品位铀矿。此时，该矿石系一种含0.05% U_3O_8 的氧化矿。将稀硫酸（35%）加于堆顶，大约八天时间铀便被空气和酸的共同作用而溶解；酸耗大约是23公斤/吨矿石。然后在堆顶淋水使铀从堆床中浸洗出来。这种淋洗作业通常需要30天，留下含0.0006% U_3O_8 的残渣。溶液中的铀大约是0.2~0.6克/升，其回收率是88.3%。值得指出的是，要是铀没有使用堆浸的话，其矿石可能由于没有实用价值而被废弃了。

（三）渗滤浸出或槽浸

被浸出的物料置于一个装有覆盖着过滤介质假底的槽中（图1-2）。溶剂从顶部加入而渗经物料。通常将这些槽如此排列，以便能应用逆流体系：新的固体加入最后的槽子，而稀溶液则加入第一个槽，然后依次地从一个槽泵向另一个槽，直至其抵达最后一槽到几乎饱和为止。普通使用容量为

12000吨矿石的槽子。

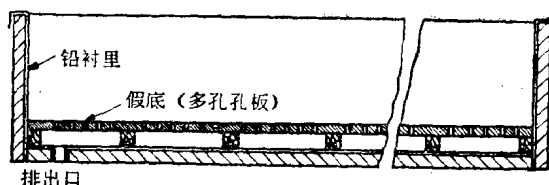


图 1—2 渗滤槽

这种方法最适于多孔及砂质物料，而不适用于被压实成无渗透性块的物料。保证良好的渗滤作用的首要因素是颗粒大小的均一性而不是其实际大小。这个意思是说，颗粒大小不一，小颗粒就会填塞在大颗粒的空隙中，因而堵塞了通道。结果，提取作用变慢，使穿过床层的溶液形成沟流。所以如果物料中有很多细泥，这个方法也是不能令人满意的。这个方法的优点是溶剂消耗少，产出高品位载荷溶液，以及省去了使用昂贵的浓密机或过滤机。浸出终了时，用人工将槽掏空，然后再进行下一批作业。

该法用于浸出金、铜以及铀矿。表1—2列出最重要的渗

表 1—2 重要的渗滤浸出工厂

矿石	公 司	所 在 地	能 力 吨/日
金	霍姆斯特克矿业公司	南达科塔州，累德	2,400
铜	智利开发公司	智利，丘基卡马塔	41,000
	阿纳康达铜公司	内华达州，耶灵顿	12,500
	因斯皮雷森铜公司	亚利桑那州，因斯皮雷森	10,000
	安第斯铜矿公司	智利，波特雷里约斯	7,500
	曼托斯-布兰柯斯矿业公司	智利，曼托斯-布兰柯斯	3,600
铀	西部核公司	怀俄明州，斯普克	

滤浸出工厂。

铜渗滤浸出液的典型分析列于表1—3。

表 1—3 内华达州耶灵顿，阿纳康达
铜公司浸出液分析

组 份	克/升
Cu^{2+}	15
Fe(总)	7
Fe^{3+}	5
Al_2O_3	6
酸	6

(四) 矿浆搅拌浸出

通常，为浸出而制备的矿石、精矿以及焙烧矿的矿浆，是在水中（使烟尘减到最少）将物料细磨而获得最适宜的粒度。矿浆密度含固体40~70%。加入浸出剂后就不断地搅拌矿浆。可以通过下列诸种完成搅拌：

1. 机械搅拌器 通常用于小浸出槽。

2. 压缩空气 帕丘卡槽(图1—3)适于这一用途。它是用木板或衬胶钢板制的带有一60度(圆)锥(形)底的直径约3.7米、高约13.7米的圆柱形槽。并设有一两端开口的中心垂直管。当槽子装入矿浆后，压缩空气经

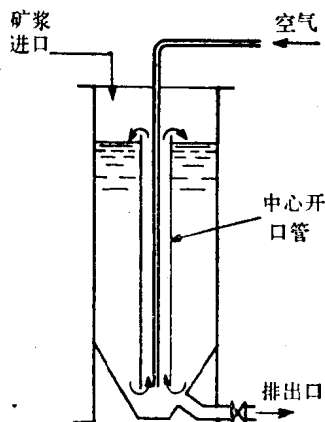


图 1—3 帕丘卡槽

由该管导入，引起物料由中心管上升，并由外部环形空间下降而循环，结果，固体物料得以保持悬浮状态。

3. 空气与机械联合搅拌 大规模浸出广泛应用道尔搅拌槽。它是带有一个底部开口中心管的圆形平底槽，压缩空气可经由该中心管而通入。同时，这个中心管也用作两个搅拌臂的中轴，一个臂在顶部，另一个在底部。底臂装有以一角度而固定的刮刀片，以使其能将沉降物料刮向中心管，在此，物料就能被压缩空气提升。而上臂则协助分散水相。压缩空气搅拌特别适于过程中必需有氧的氰化法处理金矿和银矿以及浸出处理铀矿。搅拌槽可以装设有加热蒸汽蛇形管。

矿浆浸出作业可以由一级或二级进行：

1) 一级浸出。如图1—4所示，可以是分批的或连续的作业。在连续作业中，固定比例的载荷液以滤饼水分形式从回路中抽走，剩余部分则作为滤液返回浸出槽。这个方法具有高度节约试剂消耗的优点，特别应用于需要高浓度试剂才

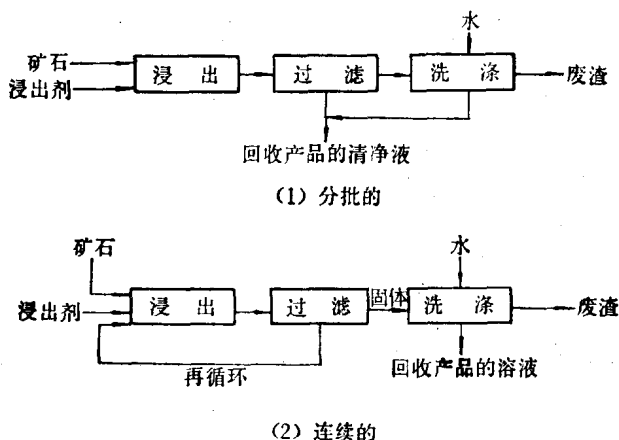


图 1—4 一级浸出作业

有效提取的那种矿石。

2) 二级浸出。如图1—5所示, 在这个方法里, 来自第二级的、含已溶有价值成分和未用尽试剂的浸出液被抽升到第一级。因之该法具有回收未用尽试剂的优点。

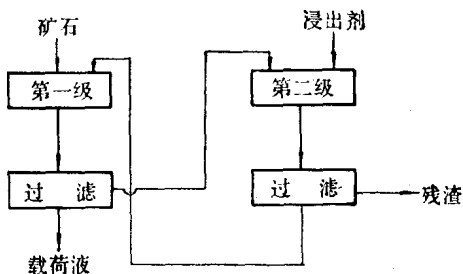


图 1—5 二级逆流连续浸出作业

(五) 热浸煮

在加热器中浸出的方法, 是对那些需要强烈处理的物料才使用的。它要求高浓度(酸或碱)和高温(达到或接近溶液沸点)并与有效搅拌相结合。热煮器是一个外部加热的开口容器, 而且是分批式操作的。硫酸浸出钛铁矿或独居石砂便是该法之一实例。就酸浸黑钨矿这实例来说, 有时, 热浸煮在球磨机中进行以便在浸出的同时达到完全细磨。

(六) 酸熟化

将细碎的原料加水增湿至含水份约10%; 再加入浓硫酸, 之后将此物料任其在仓库中或堆栈(垛)里熟化。或者加热烘焙。然后将此熟料用水浆化。将此载荷液过滤分离或逆流倾析。这种方法有时用于某些不宜用标准法处理的铀矿。铜电解精炼的阳极泥也用这种方法来处理, 借以分解铜和银的硒化物和碲化物。