

重 金 屬 文 集

第6輯

高压湿法冶金

有色金屬研究院 編

冶金工業出版社

出版者的話

高压浸出是新兴的冶金技术，它可用既经济又简单的过程处理一般方法不能回收的矿物原料，也可用以获得最高的回收率。

为了供从事湿法冶金工作的工程技术人员和高等工业院校的师生作参考，特将这方面的资料编译出版。

本辑是由张克亮、戴景昭、朱子华、胡致梅编译的。

读者对本文集的编选和译校，有何意见和要求，请寄冶金工业出版社编辑部。

目 录

高压湿法冶金.....	4
用高压氨浸出法浸出舍利特高尔頓硫化精矿中銅	
鎳及鈷的化学过程.....	26
論烏拉尔及科拉半島煉鎳厂高压釜过程的	
經濟合理性.....	40
鈾矿的碳酸鹽浸出.....	52
鈾矿的酸浸.....	65
鈾矿的加压酸浸.....	73
用高压酸性浸出法从黄鉄矿中提鈾.....	81

重 金 屬 文 集

第6輯

高压湿法冶金

有色金屬研究院 編

冶金工業出版社

出版者的話

高压浸出是新兴的冶金技术，它可用既经济又简单的过程处理一般方法不能回收的矿物原料，也可用以获得最高的回收率。

为了供从事湿法冶金工作的工程技术人员和高等工业院校的师生作参考，特将这方面的资料编译出版。

本辑是由张克亮、戴景昭、朱子华、胡致梅编译的。

读者对本文集的编选和译校，有何意见和要求，请寄冶金工业出版社编辑部。

目 录

高压湿法冶金.....	4
用高压氨浸出法浸出舍利特高尔頓硫化精矿中銅	
鎳及鈷的化学过程.....	26
論烏拉尔及科拉半島煉鎳厂高压釜过程的	
經濟合理性.....	40
鈾矿的碳酸鹽浸出.....	52
鈾矿的酸浸.....	65
鈾矿的加压酸浸.....	73
用高压酸性浸出法从黄鉄矿中提鈾.....	81

高压湿法冶金

F. A. 福尔伐尔德

人們很早就使用湿法冶金来处理某些矿石，这种方法的卓著例子有：金和銀的氰化法；鈾、钼的酸浸与碳酸鹽浸出法，以及用苛性鈉溶液从鋁矾土提取氧化鋁的拜耳法等。一般說来，湿法冶金是用来处理不能直接用其他化学方法和难于进行机械选矿的貧矿。

上述的一些方法，即使在目前也还繼續广泛地应用着。但是人們近年来对处理矿石的湿法冶金，表現出一种有明显增長的兴趣，在这方面的研究和应用有了显著的發展。應該指出的有以下各点：

(一)对很难用其他方法处理的貧矿的利用；

(二)新凝聚剂的發展，解决了湿法冶金技术中的沉淀和過濾問題；

(三)最新技术的發展，如离子交換法和用溶剂提取有价金屬等方法的發展；

(四)高溫和高压的利用得到了完全新的結果，并大大改善了相应的湿法冶金过程。

本文闡述的是最后一个問題，并論述湿法冶金方面的成就，包括高压技术的应用。这一新技术的优点如下：

(一)可以应用于超过溶液正常沸点的溫度；

(二)在热力学平衡，特别是动力学中造成有利条件来推进許多反应、提高生产能力，并可实現在普通溫度和压力下所不能进行的許多过程；

(三)可以应用气体的或易揮發的試剂增大分压，因而在水溶液中可以造成气体的或易揮發性試剂的高濃度，保証有效的利用。湿法冶金过程常包括水溶液中的氧化和还原反应，由于高压

技术的应用，現在这种反应可以分別用高压氧气或氩气进行，因此这种气体也和某些揮發物質（例如氮）一样，成了貴重的冶金藥剂。

由于上述的优点，高温高压技术早就应用于化学工業的許多部門中，特別是有机化合物的生产和加工部門中。

一、影响湿法冶金过程的热力学和动力学因素

利用热力学可以确定化学系統中的平衡，并可預見反应的移动方向，以及溫度、压力、濃度等条件的变化。在一般条件下，增大藥剂濃度或分压就可使反应的平衡进展，如果增大反应产物的濃度，則会引起反效果。如果藥剂或反应产物是气体或易揮發物，压力对热力学的影响就更明显。

普魯伯哈及其共同研究者研究了許多对于湿法冶金有意义的热力学并繪成“电位-PII”圖。这种圖也有金屬的，銅、鉄、鉻、銀、鋅、鋁、砷、金、鈹、鎳、鈷、汞、硒、錫、鈦、鈾和硫。这些圖綫还表明在那些条件下，用气态氧或氮可以分別进行各种氧化反应和还原反应，随着压力的增大，这些反应有多少在热力学上是比較有利的。

由于在高温下反应速度很高，平衡也能很迅速的建立起来，所以火法冶金过程常常受到热力学条件的限制。湿法冶金作業特别是浸出的反应，是在热力学方面特別有利的条件（即过程进行时放出大量的自由能）下进行的，所以限制多半是从过程的动力学方面产生的。如果生成各种产物的交替反应的热力学条件沒有显著区别，动力学因素就往往預决了某种产物的生成。反应的动力学与反应机理有密切关系，因此了解反应机理就有很大的理論与实践意义。

大多数湿法冶金过程，不論是否与浸出和沉淀有关，总是包含着在固体-液体分界面上进行的多相反应，所以除少数特殊情况外，它們总是影响了过程的速度。对于本方法有益的大多数多

相反反应，由下列循序阶段组成：

1. 溶液吸收气体反应剂；
2. 溶解的药剂由溶液的内部向固-液界面扩散；
3. 在表面上的反应（包括吸附和解吸阶段）；
4. 解吸出来的可溶产物向溶液内部扩散。

根据这一次序，最慢的阶段便决定了整个过程的速度。

液体吸收气体药剂，一般在半工厂条件下进行得很迅速，但是随着反应设备规模的增大和气-液界面面积与溶液体积的比例的相应减小，吸附可能限制过程的速度。至少有一个过程发生这一现象，即镍硫化矿的氨浸，其中应用气体氧在悬浮液中使硫化物氧化。

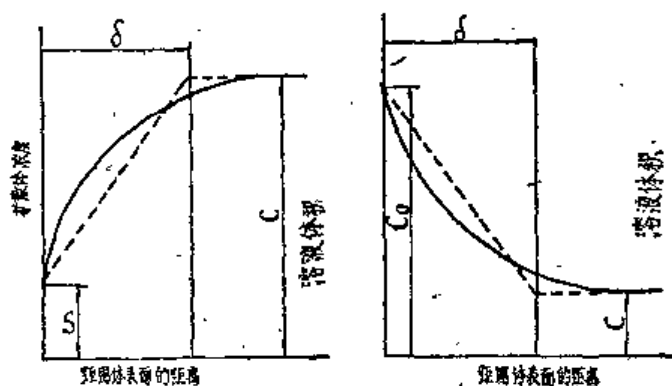


圖 1 溶液中固体反应面附近扩散物質的濃度

A—反应物到表面扩散；B—扩散体濃度

增大气体吸附速度的方法如下：

- (一) 增大气体的分压；
- (二) 增大单位液体体积气-液界面；
- (三) 增大攪拌强度，提高溫度一般沒有显著影响。

过程的速度常取决于溶解的药剂向表面的迁移（第 2 阶段），或溶解产物由表面向溶液内部的迁移（第 4 阶段）。这类系統的基本特性如圖 1 所示。圖 1 表明溶液中相应成份濃度的变化是表

面距离的函数。向（或从）表面迁移的速度，决定于该物质通过直接靠近物质吸收（或生成）面的厚为 δ 的扩散层的扩散。在这一层内，扩散物质的浓度大致可以看作是距离的直线函数（相当于图 1 上的虚线）。同时从溶液方面来讲，浓度值实质上是固定的，并等于整个溶液的浓度。

在近似的标准基础上，可以下述方式表示被溶物质向固体面（由于反应的结果被吸收）的扩散速度：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DA(C - C_0)}{\delta} \quad (1)$$

式中 n ——在时间 t 内通过扩散层的扩散物质数量；

D ——扩散系数（一般为 2×10^{-5} 厘米²/秒，随温度升高而略有增加）；

A ——扩散层表面（即表面积）；

C_0 ——表面浓度；

C ——溶液内部浓度。

由此可见，当分界面上的溶液因反应完全脱除扩散物质，因而 $C_0 = 0$ 时，则扩散速度可达到极限值，

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DAC}{\delta} \quad (2)$$

这是反应速度的上限。

对该系统而言，扩散层的厚度 δ 首先取决于搅拌情况。一般由 0.05 厘米（不搅拌的系统）到 0.001 厘米（强烈搅拌的系统）。这些数字表明，当被溶药剂的浓度为 1 克分子/升，多相反应的最大可能速度（受扩散的限制）为 10^{-1} 克分子/厘米²·小时，而扩散物质之一是气体如 O_2 或 H_2 时（ H_2 在压力下的浓度为 10^{-3} 克分子/升），那么它的最大速率是 10^{-4} 克分子/厘米²·小时。在同样情况下增大气体分压的优点是很明显的。

实际上在很大范围内速度受被溶气体扩散所限制的例子，有铁的氰化法和用氢的水溶液浸出金属铜。在这两种情况下速度与

气体氧的分压成正比，故宜于应用高压。

但可溶物質从表面的扩散却很少限制反应速度。速度可按下列式計算：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{AD(C_0 - C)}{\delta} \quad (3)$$

符号与方程式(1)同， C_0 因扩散速度可以增大到飽和極限为止，以后开始沉淀。在这种情况下增加气体葯剂的压力(或溫度)很少是有利的，甚至由于沉淀物的沉积能使反应鈍化，例如鉄和銅金合金的腐蝕反应。

現在提出了一系列标准，可以区别取决于扩散的反应和取决于过程的化学程序的反应。与后一类型相反，被扩散所控制的反应速度通常与攪拌有着明显的关系，并且有低的溫度系数（通常相当于1~4 仟卡/克分子的显在活化能）。

第3阶段（即包括吸附，在表面上的化学反应的解吸）在各类系統中有極其不同的变化。可能产生的麻煩，是在浸出时生成像氧化物这样的不溶性副产品。例如氨浸鎳黃鉄矿时（見后面）鎳成硫酸銨鎳溶解，而鉄則成为氢氧化鉄沉淀，葯剂和反应产物則須通过氢氧化鉄沉淀的滲透以維持反应。这种扩散一般比以前所研究的扩散慢得多（甚至当固体層是多孔的时候），所以它可以影响过程的速度。

上面所述的湿法冶金反应动力学和机理，以及其他的特性，最好是按个别系統研究。不久以前研究了对影响湿法冶金具有重大意义的各种化学反应和过程的物理化学因素（包括动力学和热力学）。下面叙述的是对某些系統的进一步研究，同时特別注意問題的实践方面。

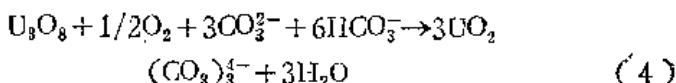
二、高压湿法冶金的化学原理和某些专门过程的论述

(一) 浸出过程

氧化物的浸出 在湿法冶金中，用高压浸出最早和大家最熟悉的一个例子是拜耳法。按照这一方法，铝矾土用较浓的苛性钠溶液浸出。在这种条件下，用高压釜可以保证使氧化铝变为可溶状态时所必需的高温（150~170°C）。

高温压煮也适用于处理其他矿石，例如从铀钒铀矿浸出钒和铀，以及从白钨矿浸出钨等。在这两种过程中，用碳酸盐溶液浸出，不用氧或其他气体试剂。

沥青铀矿的浸出 只有六价的铀才可溶于碳酸盐溶液，〔成络合物 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 〕。由此可见，与铀钒铀矿相反，原生铀矿物例如沥青铀矿物〔铀呈部份还原了的 (U_3O_8) 状〕就不能直接溶于碳酸盐溶液。但是不久以前，加拿大在工业上实行适用于沥青铀矿的高压浸出的方法，用氧气（或空气）使铀氧化溶解于碳酸盐溶液。浸出按下式进行：



对这一反应动力学的研究表明，浸出速度视溶液和沥青铀矿界面上铀的氧化速度而定，即



然后 UO_3 才迅速溶解。随氧分压（图2）和温度（图3）的迅速提高，浸出速度有显著的增高。由此可见，过程的强化需要尽可能的高温和高压。在实践中，应用 100~110°C 的温度和约一大气压的氧分压，用含 5% Na_2CO_3 和 2% NaHCO_3 的溶液浸出。在这些条件下，在 2~6 小时内就可从大多数沥青铀矿将铀浸出 90% 以上。为了防止不溶铀被盐水解沉淀而使产量降低，应避免过高的温度，在溶液中应保持比较高的 NaHCO_3 浓度。用上述方法处

理鉀鉭鈾礦時，可與硫酸鈣混合預先煅燒，使鈾及鈾的浸出率提高。

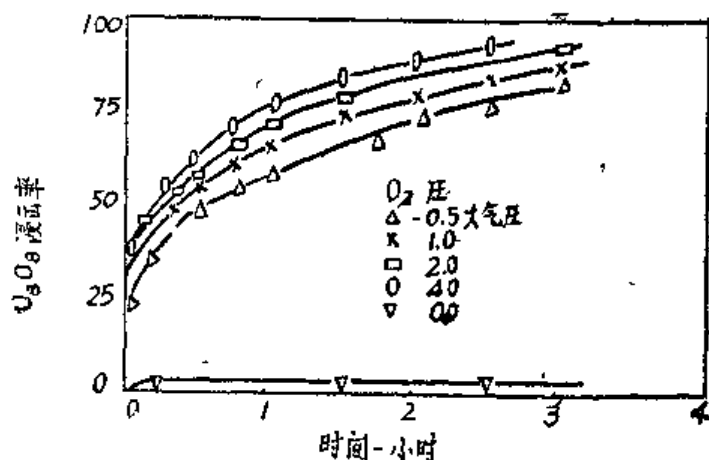


圖 2 用 5% Na_2CO_3 及 100°C 溶液浸出瀝青鈾礦時
氧分壓對浸出速率的影響

如果礦石中有硫化物，例如黃鐵礦，就能在浸出時氧化，使碳酸鹽中和，即，

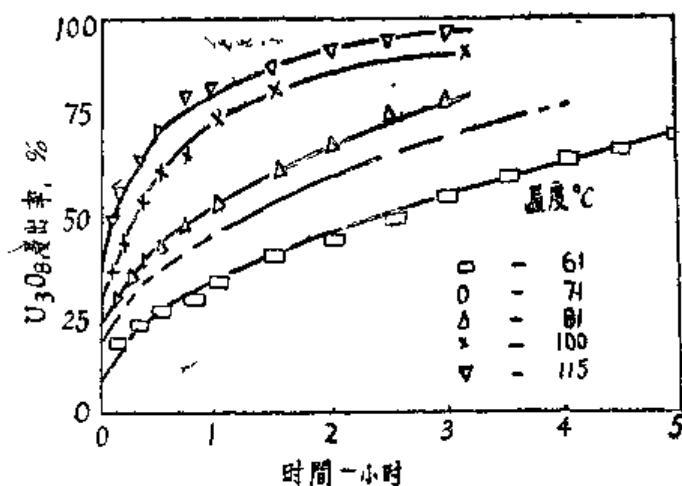
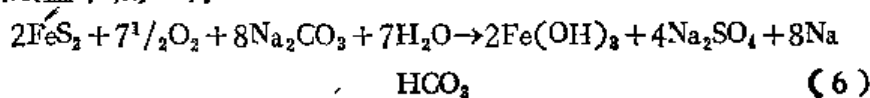
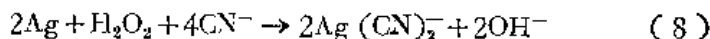
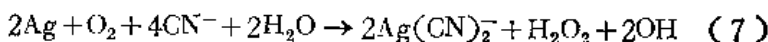


圖 3 用 5% Na_2CO_3 溶液及 2 公斤/厘米² 氧壓下浸出
瀝青鈾礦時溫度對浸出速率的影響

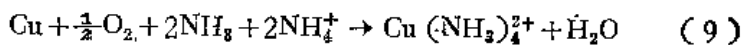
金屬的浸出 某些湿法冶金过程是直接浸出金屬，重要而又广泛应用的一个例子是氰化法，該法是使金屬金和銀溶于氰化物水溶液中。氧化作用是利用溶解的空气进行，同时氧首先被还原为过氧化氢，最后成为水：



(金的溶解也以类似反应进行)。

反应通常是在高压和高温度下进行。各种动力学和电化学的研究証明。当氰化物的濃度不甚低时，金或銀的溶解速度甚至在强烈攪拌的情况下也取决于溶解的氧向金屬表面扩散的速度。無論金或銀的氰化物都曾在高压釜条件下加以研究，試驗証明：速度的增大与氧分压成正比（达到比較高的压力以前）。但是在这种情况下应用高压釜在經濟上还是值得怀疑的。

同样的推論也可用于用氨的水溶液浸出金屬銅：



这一反应对湿法冶金具有某些意义，不久前曾在高压釜条件下加以研究。实际上，它的速度受溶解的氧向銅表面迁移的速度所限制。并正如圖 4 所示，提高氧分压就可以提高这一反应的速度。在高压下，速度不再增大，而为恒定值，此时它与氧的濃度無關，但視氨（和氨鹽）的濃度而定。在这一範圍內，浸出速度被 NH_3 和 (NH_4^+) 对銅氧化面的化学作用所限制。

有人指出：金、鉑、鈹、鈦和鎢等各种貴金屬在高温高氧压下能溶于鹽酸的水溶液。

硫化物浸出 無數硫化矿物如 FeS_2 、 FeS 、 NiS 、 CuS 、 ZnS 、 PbS 和 MoS_2 等，在高温高压下用水或 H_2SO_4 、 NH_3 、 NaOH 等水溶液处理时能比較快的氧化。不久前的研究有以下的分析，同时特别注意了具有工業意义的湿法冶金系統。

1. 精矿氨浸

不久前加拿大研究了并以工業規模采用高压氨浸处理 Cu-

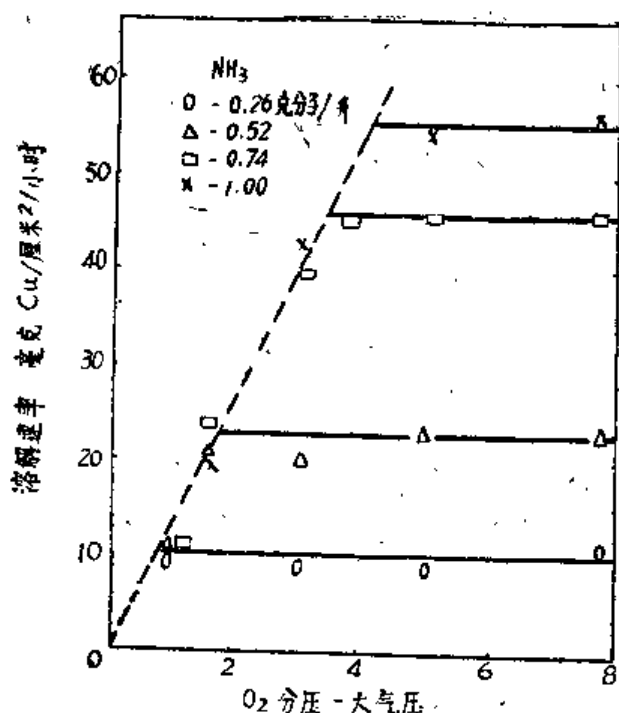
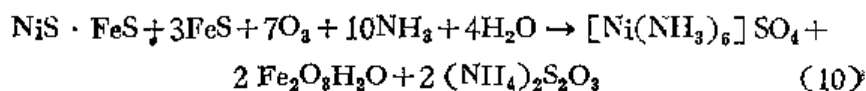
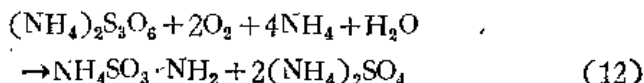
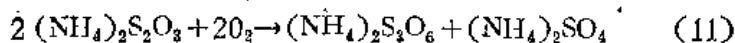


圖 4 26°C 时氧分压对氨水溶液中銅溶解速率的影响

Ni-Co 硫化物精矿的方法。本法是处理浮选精矿，其概略成分为（重量百分比，%）：Ni 12~16，Cu 1~2，Fe 30~40，Co~0.5，S 28~34，不溶物 20（無貴金屬），鎳主要呈鎳黄鉄矿 $[(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}]$ 狀，鉄为磁黄鉄矿 (FeS) 和黄鉄矿 (FeS_2) ，銅为黄銅矿 (CuFeS_2) 。

精矿与水和氨混合，分两个阶段在連續操作的高压釜中逆流浸出，于釜中生成鎳、銅、鈷的氨絡物，游离氨和連多硫酸鹽 (S_xO_6) ，胺基磺酸鹽 (S_xNH_2) 及一系列的銨鹽的溶液，除此之外还有硫代硫酸鹽 (S_2O_3) 和硫酸鹽 (S_2O_4) 。下列連續反应在浸出中可能起着重要作用：





浸出过程中，浸出渣成份的变化如图 5 所示。作业结束后，浸出率为：镍 90，铜 89，钴 45，硫 15。在实际中进行二段逆流浸出要使最终溶液为 A-A 线的成份。

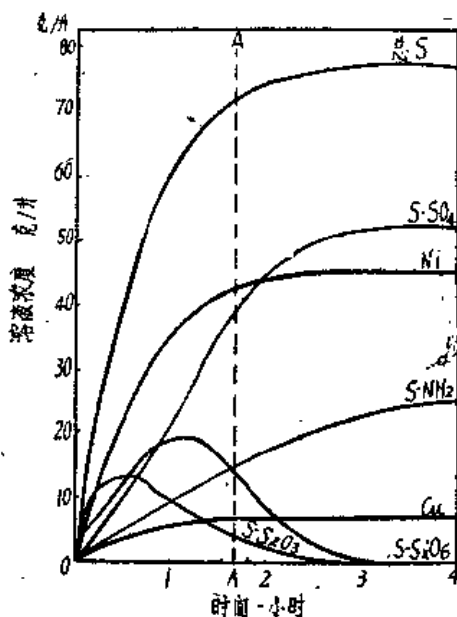


图 5 在氧压下用氨的水溶液浸出硫化 Cu-Ni-Co 精矿。
浸出时铜、镍及硫的化合物浓度的变化

在浸出的前一阶段中，可能浸出速度受溶液吸收气态氧的情况的限制，而在后一阶段，速度受氧通过包裹硫化物颗粒的氧化铁膜的扩散（图 6）所限制。

如上所述，浸出速度要这样控制，以便获得含大量硫代硫酸盐和连多硫酸盐的高品位溶液。在其后的作业是煮沸这一溶液，以减少氨含量并使硫代硫酸盐和连多硫酸盐分解，与硫铜反应而生成硫化物沉淀。加入少量 H_2S 可使残余的少量铜在高压釜条件下除去。约含 45 克/升镍和 0.8 克/升钴的最终脱铜溶液在高压釜中

于氧压下加热到 $175 \sim 200^\circ\text{C}$ 淨化：(1) 使残余的硫代硫酸鹽和連多硫酸鹽氧化为硫酸鹽；(2) 使最少量氧化亞鉄离子氧化为氧化鉄，然后使之水解并沉淀；(3) 使胺基磺酸鹽水解，变成硫酸鹽。澄清的溶液在高压釜中加氢处理，正如以后所述，使成为金屬鎳、鈷的粉末沉出，而廢液則蒸發后制硫酸銨。

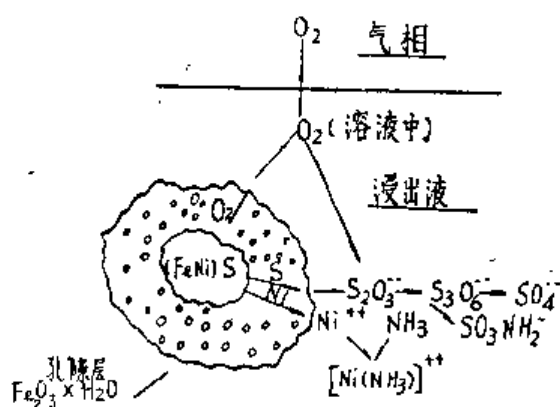
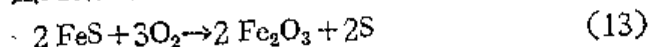


圖 6 浸出鎳黃鉄矿顆粒的圖解

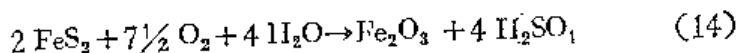
2. 硫化物的酸性高压浸出

硫化矿物也可在酸性或中性介質中用气态氧加压氧化，产出的大部分为金屬硫酸鹽、硫鹽，在某些情况下为元素硫。氧化反应一般比在硷性介質中的反应慢一些，同时也相应的需要較高的溫度和压力。主要的金屬如鈾、鎳、鈷、銅等在这些条件下通常是要溶解的，而鉄則趋于水解并成为三氧化二鉄或三价硷式硫酸鉄沉淀。

不久前研究了鉄的硫化物酸性高压浸出。磁黄鉄矿在 100° 和 125°C 之間的溫度下，于較高的氧压下和溶液 pH 低于 1.5 时与氧反应，順利的产出元素硫：



只有 $10 \sim 15\%$ 硫能氧化为硫酸鹽；另一方面，黄鉄矿如果不預先加热处理为 FeS 和 S ，則在同样条件下几乎只能氧化为硫酸鹽：



这两种矿的行为有差別的原因（这种差別在不用氧而用氮作氧化剂时可見到）还未明了。这一过程作为从鉄的硫化物中回收元素硫的方法具有重要意义，除此而外，就地析出的大量硫酸可