

杨景万 邱定善 著

湿法
冶金

冶金工业出版社

湿 法 冶 金

杨显万 邱定蕃 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社

2001

内 容 简 介

书中主要介绍近代湿法冶金中出现的一些新理论及属于目前工业应用发展较快或即将用于工业生产的湿法冶金新工艺。这些新理论涉及水溶液热力学、水溶液中溶质物种的活度、水溶液模型、湿法冶金优势区图、难溶电解质的溶解度和湿法冶金过程动力学的有关内容。书中较详细地阐述了超临界流体萃取、加压湿法冶金、生物湿法冶金、选择性氯化浸出、液膜分离技术、矿浆电解和海洋冶金的工艺原理、工艺特点、生产实践或研究进展、应用情况和展望等。书中附有大量的参考文献。本书可供从事湿法冶金或化工生产和研究的有关人员使用,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金/杨显万,邱定蕃著.-北京:冶金工业出版社,1998.4(2001.2重印)

ISBN 7-5024-2118-1

I. 湿… II. ①杨… ②邱… III. 湿法冶金 IV. TF111.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 1997 1 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 何懿祺 谭学余 美术编辑 李 心 责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

北京源海印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998 年 4 月第 1 版,2001 年 2 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32;17.25 印张;461 千字;535 页;1501-3500 册

38.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

湿法冶金和火法冶金本是两种基本的冶金过程,前者在稀有金属、贵金属以及铝、镍和钴的提取、富集和分离中占主导地位,后者则在钢铁、铜、铅等金属生产中占绝对优势。目前,由于世界可供开采矿石品位不断下降,资源的综合利用越来越迫切,各国对环境保护的要求日益严格,对产品纯度要求越来越高,溶液采矿和海洋冶金两大类技术的兴起,以及一些新技术如高温(373K以上)和高压技术、离子交换、溶剂萃取等的广泛应用,都促进了湿法冶金技术的发展,并使它的作用不断增大。

湿法冶金和火法冶金各有优缺点及其适用的场合,与其把湿法冶金说成是火法冶金的竞争者,倒不如把它们看作是互为补充、相辅相成的两个方面更为恰当。因此,今后的冶金方式,已经不是选择湿法和火法冶金中的哪一种的问题,而是需要把两者很好地配合,以建立能量消耗低,而又无环境污染的冶金方式。

为适应我国有色金属工业的发展,我们编

写了这本《湿法冶金》，供有关同志参考。本书着重介绍近代湿法冶金中出现的一些新理论以及属于目前工业应用发展较快或即将进入实用阶段的湿法冶金新工艺，作为对国内已经出版的相关著作的补充。书中不再涉及已有著作详细论述过的溶剂萃取、离子交换等内容，也不介绍那些非常新的研究但距离实用阶段还比较遥远的工艺。本书从内容上分成两大部分，第一部分属湿法冶金的基础理论，从第1章到第6章；第二部分介绍湿法冶金新工艺，包括超临界流体萃取、加压湿法冶金、生物湿法冶金、选择性氯化浸出、液膜分离技术、矿浆电解和海洋冶金，由第7章到第13章。读者可望从中获得有关湿法冶金基础理论和工艺新成就方面的一些信息。

本书由多位专家共同撰写，其中邱定蕃教授(北京矿冶研究总院)撰写第8、第12章；尹才桥教授(北京矿冶研究总院)撰写第13章；刘时杰研究员(昆明贵金属研究所)撰写第10章；第7章由梁维强副教授(昆明理工大学)撰写，周展云教授(华东理工大学)审改；第6章第6.8节由陶东平教授(昆明理工大学)撰写；其余部分由杨显万教授(昆明理工大学)撰写。全书由杨显万、邱定蕃总编审。本书在撰写与出版过程中得到了飞秀英副教授、王亚明教授、侯明明副教授、李向阳副教授、苏克宽、周冰毅、曹战民等的协助，得到张文彬教授的大力支持，特向这些同志表示诚挚的谢意。此外，还要特别感谢云南珍稀与濒危植物保护基地的张建邦主任为我们提供了十分优美而宁静的环境让我们得以摆脱

前 言

城市的聒烦,静心完成全书的审改工作。

由于水平所限,书中错误与疏漏在所难免,
敬请读者批评指正。

作 者

1997年6月

重印说明

《湿法冶金》一书出版后受到了读者的欢迎,第一次印刷的书很快售完,各地读者仍纷纷来函来电索购。为满足读者的需要,冶金工业出版社决定重印。为了不辜负读者的厚爱,此次重印在不增加重印困难的前提下作了尽可能的修改。一是纠正了书中的一些错误(包括印刷错误与原稿的错误);二是尽可能反映该书出版后,书中所论及的几项新技术的一些新的重大进展。借此机会也对出版社的同志们为此书付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。

作者

2001年1月5日

目 录

1 水溶液热力学	1
1.1 水溶液中溶解物种的热力学性质	1
1.1.1 偏摩尔量	1
1.1.2 离子熵	3
1.1.3 离子的偏摩尔热容	6
1.1.4 离子在任意温度下偏摩尔自由能的计算	10
1.1.5 未离解中性分子热力学性质的计算	11
1.2 湿法冶金反应的热力学计算	12
1.2.1 无电子参加的湿法冶金反应自由能计算	12
1.2.2 电子的热力学性质	13
1.2.3 有电子参加的反应自由能和标准电极电位的计算	16
1.2.4 湿法冶金反应热力学平衡常数计算	17
1.2.5 高温 pH_T 值与 pH_{298} 的关系	17
1.2.6 湿法冶金反应热的计算	18
参考文献	19
2 水溶液中溶解物种的活度	21
2.1 单一电解质溶液	21
2.1.1 德拜—休克方程	21
2.1.2 皮泽方程	22
2.1.3 布罗姆莱单参数方程	31
2.1.4 梅斯纳(Meissner)法	38
2.2 混合电解质溶液活度系数的计算	39
2.2.1 MK(Meissner—Kusik)法	39
2.2.2 Mckay—Perring(MP)法	44
2.2.3 皮泽法	65
2.3 单个离子的活度系数	67
参考文献	70

3 水溶液模型	71
3.1 概述.....	71
3.2 络合物的稳定性.....	71
3.3 简单的 Me-H ₂ O 系.....	72
3.4 含多种金属多种配位体的溶液模型.....	75
3.5 数据的选择.....	81
参考文献	83
4 湿法冶金优势区图	95
4.1 概述.....	95
4.2 综合平衡.....	97
4.3 lg[Me]-pH 图	102
4.4 悬浮电位和实用湿法冶金体系的 φ -pH 图	106
参考文献	107
5 难溶电解质的溶解度	111
5.1 难溶物质在复杂溶液中的溶解度的通用算法	111
5.2 氧化物与氢氧化物的溶解度	113
5.2.1 在水中的溶解度	113
5.2.2 在氨水中的溶解度	115
5.3 氯化物的溶解度	119
5.4 硫化物的溶解度	127
5.5 砷酸盐的溶解度	135
5.5.1 砷酸盐在水中的溶解度	135
5.5.2 硫酸根对砷酸盐溶解度的影响	141
5.5.3 碳酸根对砷酸盐溶解度的影响	141
参考文献	152
6 湿法冶金过程动力学	154
6.1 概述	154
6.2 浸出过程的类型	158
6.3 固液界面处的传质	160
6.4 液—固反应的決定速率步骤	164
6.5 固相面积恒定的液固反应	168

6.6	单个颗粒液固反应的动力学方程	169
6.7	多颗粒体系的液固反应动力学方程	174
6.8	矿块的浸出	179
6.9	液固界面化学反应的分数维模型	186
6.9.1	表面的分数维概念	187
6.9.2	流-固界面化学反应的分数维模型	188
6.10	湿法冶金中的电化学过程	194
6.10.1	概述	194
6.10.2	电极/溶液界面处的双电层与电极电位	197
6.10.3	电极反应的活化能	202
6.10.4	电极电位对电极反应速率的影响	203
6.10.5	混合电位	207
6.10.6	扩散控制的电极过程	209
6.10.7	置换过程	211
	参考文献	215
7	超临界流体萃取	217
7.1	概述	217
7.2	超临界流体萃取的基本原理	217
7.2.1	超临界流体的物理特性	217
7.2.2	超临界流体的溶解能力	219
7.3	超临界流体的选择及超临界流体萃取的特点	222
7.4	超临界流体技术(SFE)	224
7.5	超临界流体萃取的应用	228
7.5.1	食品工业	228
7.5.2	天然香料萃取	229
7.5.3	药剂萃取	231
7.5.4	石油化工和煤的液化	232
7.5.5	冶金与材料工业	232
7.5.6	超细颗粒制取	233
7.5.7	污水处理(超临界水氧化 SCWO)	234
7.5.8	超临界流体色谱技术	236
7.6	前景展望和存在问题	236

参考文献	238
8 加压湿法冶金	239
8.1 加压湿法冶金的发展过程	239
8.2 铜、镍、钴硫化物加压浸出及铂族金属回收	244
8.2.1 加压氨浸	244
8.2.2 加压酸浸	249
8.3 锌精矿加压浸出	255
8.3.1 浸出化学	255
8.3.2 工业实践	257
8.4 难处理金矿的加压氧化	263
8.4.1 加压预氧化化学	263
8.4.2 研究结果及工业实践	265
8.5 压力釜	272
8.5.1 压力釜的结构及材质	272
8.5.2 生产厂使用的压力釜举例	273
参考文献	276
9 生物湿法冶金	282
9.1 浸矿用细菌	283
9.2 细菌浸矿的机理	285
9.2.1 硫化矿的浸出	285
9.2.2 锰矿的浸出	291
9.3 生物浸出过程的热力学	292
9.4 生物浸出过程的动力学	296
9.4.1 气体的溶解与传输	296
9.4.2 细菌的繁殖	298
9.4.3 细菌在矿粒表面的吸附	299
9.4.4 液相传质	300
9.4.5 表面化学反应或生化反应	301
9.4.6 生物浸出过程的数学模型	301
9.5 影响浸出效果的因素	305
9.5.1 细菌种类与性质	305
9.5.2 矿物性质	306

9.5.3 环境条件	309
9.6 细菌浸出技术	314
9.6.1 细菌的培养与驯化	314
9.6.2 浸出方式	316
9.7 铜的生物浸出	318
9.8 含金矿物的生物浸金	323
9.9 难处理金矿的生物氧化预处理	326
9.9.1 概述	326
9.9.2 黄铁矿的生物氧化	327
9.9.3 砷黄铁矿的生物氧化预处理	330
9.9.4 生物氧化预处理技术的工业应用与展望	335
9.9.5 经济分析	338
9.10 铀的细菌浸出	342
9.11 锰矿石的生物浸出	344
9.11.1 异养型微生物浸锰	345
9.11.2 自养型细菌浸锰	346
9.12 镍和钴的生物浸出	348
9.12.1 镍矿的生物浸出	348
9.12.2 钴的生物浸出	350
9.13 其他金属的生物浸出	351
9.14 生物浸出的优点与局限性	356
9.15 用微生物从水溶液中提取金属	357
9.15.1 稀贵金属的吸附	358
9.15.2 放射性金属的吸附	359
9.15.3 重金属的吸附	362
参考文献	366
10 选择性氯化浸出	372
10.1 概述	372
10.2 金属氯化物水溶液的物理化学性质	373
10.3 选择性氯化浸出的基本原理	378
10.3.1 氯化剂	378

10.3.2	金属氯化物水溶液的氧化还原性质	379
10.3.3	氯化过程中的催化作用	382
10.4	溶液的氧化还原电位测定与控制	384
10.5	铜镍高铈的氯气选择性浸出	387
10.5.1	浸出过程热力学	387
10.5.2	浸出过程动力学与机理	388
10.5.3	铜镍高铈的选择氯化浸出的应用	391
10.5.4	镍铜分离	394
10.6	缓冷铜镍高铈磨浮及氯气选择性浸出	395
10.7	铜镍合金氯气选择性浸出	397
10.8	镍电解阳极泥的氯气选择性浸出	399
10.9	铅阳极泥的氯气选择性浸出	400
10.10	氯气浸出的设备防腐	401
	参考文献	402
11	液膜分离技术	404
11.1	概述	404
11.2	液膜分离机理	404
11.3	液膜的构造	407
11.3.1	乳状液膜	407
11.3.2	支撑液膜	411
11.4	液膜分离过程的热力学	413
11.5	液膜分离过程的动力学	415
11.5.1	乳状液膜传输过程动力学	415
11.5.2	支撑液膜传输过程动力学	418
11.6	液膜的选择性	426
11.7	液膜分离作业	427
11.8	液膜分离技术在湿法冶金中的应用	430
11.8.1	提锌	431
11.8.2	提铜	432
11.8.3	稀土的提取与分离	433
11.8.4	镍钴的提取与镍钴分离	441

11.8.5 提金	448
11.8.6 其他金属的提取与分离	450
11.9 液膜分离技术的优点及存在问题	452
参考文献	456
12 矿浆电解	460
12.1 矿浆电解的发展过程	460
12.2 铜矿物的矿浆电解	461
12.2.1 矿浆电解原理	461
12.2.2 得克斯特克矿浆电解技术	470
12.2.3 北京矿冶研究总院的矿浆电解技术	480
12.3 展望	488
参考文献	488
13 海洋冶金	490
13.1 概述	490
13.2 海洋金属矿物	493
13.2.1 深海锰结核	494
13.2.2 其他海洋矿	497
13.2.3 海洋金属矿藏的评价	499
13.3 海洋采矿	501
13.3.1 深海锰结核采矿	501
13.3.2 锰结壳采矿方法研究状况	511
13.3.3 红海多金属软泥的采矿方法研究状况	513
13.4 海洋金属矿物的提取冶金	513
13.4.1 概述	513
13.4.2 氨浸法	515
13.4.3 硫酸浸出法	523
13.4.4 锰结核熔炼—浸出法	525
13.4.5 盐酸浸出法	527
13.4.6 其他还原浸出方法	527
13.5 海洋冶金的展望	528
参考文献	531
附表	533

1 水溶液热力学

1.1 水溶液中溶解物种的热力学性质

湿法冶金的热力学与火法冶金的热力学并无本质的区别,都遵从热力学的基本定律与法则,湿法冶金过程的重要特点在于有水溶液参加,其热力学的计算因水溶液而复杂化。

任何水溶液,即使是一种纯物质的水溶液也是溶剂——水与一种溶质组成。人们把溶质在水溶液中存在的各种形态——离子、未离解的中性分子统称溶解物种。例如 HCl 的水溶液有两个溶解物种,即 H^+ 与 Cl^- 。

1.1.1 偏摩尔量

在讨论纯物质或由纯物质组成的混合物时,人们使用了“摩尔量”这个概念。

例如混合物的自由能。当人们讨论一个化学反应时,倘若反应物与反应生成物均无溶液,则反应前与反应后的体系均可视为由纯物质组成的混合物。例如,一个普遍的化学反应

$$\sum \nu_i A_i = 0$$

式中 A_i ——反应物与生成物;

ν_i ——计量系数,生成物取“+”号,反应物取“-”号。

则反应的自由能变化

$$\Delta G = \sum \nu_i G_i$$

式中 G_i ——各反应物与生成物的摩尔自由能。这是人们所熟悉的。

但是,如果在反应物或生成物中有水溶液参加,则情况就不同了。例如 ZnO 溶解于稀硫酸



aq 表示是溶解在水中的物质, s 代表固态, l 代表液态。如果还是照上面那样用纯 ZnO 、 H_2SO_4 、 ZnSO_4 与 H_2O 的摩尔自由能来计算这一反应的自由能, 那就错了。这是由于水溶液(广而言之, 一切溶液)的特殊性引起的。

当两个物质(或更多的物质)组成溶液时, 其广延量除开质量外是不具有可加性的。例如, 在温度 298K 和 0.101MPa (1 大气压)下, 100mL 乙醇(V_1)与 100mL 水(V_2)组成的溶液其体积不等于 $V_1+V_2=200\text{mL}$, 而是 180mL。其他广延量也都是这样。因此, 溶液的广延量不等于其各组分在纯态时的广延量之和。

可见, 摩尔量不能用于讨论有溶液参加的反应的广延量的变化。此时需要引入另一个概念——偏摩尔量。

若一溶液由若干种物质组成, 各组分的摩尔数分别为 $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$, 溶液的热力学性质 V, G, H, S, F, U 等分别为

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

其中

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

\bar{V}_i 称为组分 i 的偏摩尔体积, 下标 $\sum n_j$ 表示除组元 i 外其他组分摩尔数都不变。同理, 对于其他广延量也都有对应的偏摩尔量:

$$U = \sum n_i \bar{U}_i, \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

$$H = \sum n_i \bar{H}_i, \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

$$S = \sum n_i \bar{S}_i, \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

$$F = \sum n_i \bar{F}_i, \bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

$$G = \sum n_i \bar{G}_i, \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j}$$

其中 $\bar{U}_i, \bar{H}_i, \dots$ 分别称组分 i 的偏摩尔内能、偏摩尔焓、……。应注意的是, 偏摩尔数量是在恒温恒压条件下, 广延量对摩尔数的

偏微商,切不可对其他条件套用。

综上所述,偏摩尔数量是强度量,它与纯物质摩尔数量的含义不同。体系中第 i 组分的某个偏摩尔数量不仅与本组分的性质有关,而且还取决于体系的平衡成分,即取决于组分 i 与其余组分的比例关系。例如, \bar{V}_i 的意义是向无限大的体系中加入一摩尔组分 i 后体积的变化;或者换一种方式说,向有限的体系中加入足够小的 dn_i 摩尔的组分 i 所引起的体积变化 dV_i ,则 dV_i 与 dn_i 之比值就是 \bar{V}_i 。无论按哪种方式理解,体系的平衡成分,或者说所论溶液的总浓度实质上应均无变化。纯物质组成溶液时,其偏摩尔量是可加的。

现在再回到式 1-1:

$$G_{\text{反应前}} = G_{\text{ZnO(s)}} + G_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})}$$

$$G_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})} = \bar{G}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})} + n\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{则 } G_{\text{反应前}} = G_{\text{ZnO(s)}} + \bar{G}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})} + n\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$G_{\text{反应后}} = \bar{G}_{\text{ZnSO}_4(\text{aq})} + (n+1)\bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}$$

则式 1-1 的反应自由能

$$\Delta G = (\bar{G}_{\text{ZnSO}_4(\text{aq})} + \bar{G}_{\text{H}_2\text{O(l)}}) - (G_{\text{ZnO(s)}} + \bar{G}_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})})$$

可见,一个有水溶液溶解物种参加的反应,计算其反应自由能(或其他广延量时),必须使用溶解物种的偏摩尔量。

一摩尔纯物质的自由能又称为化学势 μ , 同样又称多组分单相系偏摩尔自由能

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \sum n_j} = \mu_i$$

为组分 i 的化学势。

1.1.2 离子熵

电解质水溶液中的离子的偏摩尔熵(以下简称离子熵)有两种表示方法。例如 HCl 的水溶液,其熵

$$S = \bar{S}_{(\text{aq})} + \bar{S}_{\text{HCl}(\text{aq})}$$

式中 $\bar{S}_{\text{HCl}(\text{aq})}$ —— 溶解在水中的 HCl 的偏摩尔熵。