

湿法冶金技术丛书

方兆珩 编著

浸 出

冶金工业出版社

湿法冶金技术丛书

浸 出

方兆珩 编著

北 京
冶金工业出版社

2007

内 容 提 要

本书介绍了浸出的理论及操作工艺。全书共分 11 章,主要包括浸出的基本原理、金和银的浸出、铝土矿的溶出、锌的浸出、镍和钴的浸出、铜的浸出、钛矿的浸出、钨矿的浸出、钼和铌的浸出、锑的浸出、钼矿的浸出等。

本书适合湿法冶金和化工的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

浸出/方兆珩编著. —北京:冶金工业出版社,2007. 8
(湿法冶金技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4024-4

I. 浸… II. 方… III. 湿法冶金—浸出 IV. TF111. 31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 113086 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

丛书策划 谭学余 加工编辑 王雪涛 美术编辑 王耀忠

版面设计 张 青 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4024-4

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 8 月第 1 版,2007 年 8 月第 1 次印刷

850mm×1068mm 1/32;15.75 印张;419 千字;487 页;1-3000 册

45.00 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)

出版者的话

《湿法冶金技术丛书》是一套按湿法冶金单元过程编写的丛书。它包括《浸出》、《固液分离》、《离子交换与溶剂萃取》、《还原与沉淀》和《湿法冶金污染控制技术》。

湿法冶金和火法冶金是两种基本的冶金过程。与火法冶金相比,湿法冶金的优点是:(1)适合于处理低品位矿物原料;(2)能处理复杂矿物原料;(3)容易满足矿物原料综合利用的要求;(4)劳动条件好,容易解决环境污染问题。目前,世界上可供开采的矿石品位不断下降,资源的综合利用越来越迫切,环境保护的要求越来越严格,对产品纯度要求越来越高,所有这些因素都会促进湿法冶金技术的迅速发展,并使之越发显得重要。为适应国内外有色金属工业的发展趋势,我们组织中国科学院过程工程研究所、同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室、中南大学冶金科学与工程学院等单位的专家、学者编写了这套丛书。本套丛书的组织和编写工作得到了参编者及其所在单位的热情支持,邓彤研究员帮助我们做了许多方面的工作,在此一并表示衷心的感谢。

湿法冶金流程虽然各种各样,但却都是由若干个单元过程组成的。我们试图通过这套丛书,较系统而详细地将有关湿法冶金各单元过程的实用技术介绍给读者。为此,要求编者撰写时除兼顾各单元过程的基本知识外,把重点放在新技术、新设备、新工艺的实际应用和操作要点上。本书的读者对象为从事湿法冶金、化工和环境保护的科研、生产、管理的工程技术人员,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

前 言

浸出是湿法冶金中的关键单元操作,是用适当的浸出剂选择性地浸溶固体物料中某个组元或一些组分,形成含有欲提取金属的溶液,并由此与其他不溶组分初步分离的过程。实施浸出的目的是尽可能完全地使固体物料中的目标组元通过化学反应进入溶液,将非目标组元尽可能留在浸渣中,固液分离除去浸渣,然后从浸出液中提取有价元素,并制成产品。

浸出的化学原理是实施浸出的理论依据,主要包括被浸物料中各矿物组元的浸出反应及其过程速率。浸出工业过程的实施中,包括浸出工艺、浸出设备和环保治理在内的浸出工程。浸出技术是工业过程的核心,浸出技术的水平确定了其浸出效率及经济效益。浸出的化学原理和浸出技术构成本书的主要内容。

浸出的新工艺、新设备和新技术的实际应用是本书的重点。本书汇集了近年来国内外有关专家的研究成果和企业的成功经验,详细论述了与我国丰产金属元素提取冶金密切相关的成熟浸出技术和即将实现工业化的具有发展前景的浸出技术,并结合实例介绍了工业生产中的各种典型浸出过程。

由于作者的认识局限性,本书难免有不足之处,感谢读者给予指正。

编 者

2007年4月20日

目 录

1 浸出的基本原理	1
1.1 概述	1
1.2 浸出基础理论	3
1.2.1 化学原理	3
1.2.2 浸出过程动力学	7
1.3 浸出工程	10
1.4 浸出模型	14
1.5 矿石(原料)准备	14
1.6 环境因素的考虑	15
2 金和银的浸出	16
2.1 概述	16
2.2 金浸出的基础理论	19
2.2.1 化学过程	20
2.2.2 浸出技术	23
2.2.3 矿石结构和金在矿物中赋存状态	23
2.2.4 需要考虑的环境因素	24
2.3 氰化浸出	24
2.3.1 化学原理	26
2.3.2 氰化浸出的影响因素	28
2.3.3 氰化过程中的矿物浸出行为	30
2.3.4 浸出工程	34
2.4 难浸金矿的氧化预浸处理	44

2.4.1	加压氧化预浸技术	46
2.4.2	硝酸氧化预浸技术	53
2.4.3	水溶液氯化预浸技术	53
2.4.4	细菌氧化预浸技术	55
2.5	非氰浸出	72
2.5.1	硫脲浸金	74
2.5.2	硫代硫酸盐浸金	79
	参考文献	105
3	铝土矿的溶出	107
3.1	概述	107
3.2	拜耳法基本原理和工艺流程	110
3.3	铝土矿的溶出	112
3.3.1	铝土矿的矿物组成和化学组成	112
3.3.2	苛性碱铝酸钠溶液	114
3.3.3	氧化铝矿物的溶出行为	117
3.3.4	氧化硅矿物的溶出行为	123
3.3.5	含硅矿物的析出	129
3.3.6	铁矿物的溶出行为	134
3.3.7	钛矿物的溶出行为	136
3.4	溶出工程	137
3.4.1	管道加热浸出装置	138
3.4.2	双流法溶出工程	145
3.5	平果铝厂铝土矿溶出的生产实践	147
3.5.1	矿石	148
3.5.2	采矿和选矿	150
3.5.3	溶出工艺	153
3.5.4	固体废弃物的综合利用	155
3.6	矿浆预热和溶出过程中的结疤问题	156
3.7	铝土矿烧结料的溶出	160

3.7.1	溶出化学	162
3.7.2	溶出工艺	165
3.7.3	粗液脱硅-精液碳酸化分解-碳分母液蒸发	168
3.8	联合法生产氧化铝工艺中的溶出	168
3.9	石灰拜耳法工艺中的溶出	170
3.9.1	化学原理	171
3.9.2	溶出工艺	173
3.9.3	管道化溶出的工业实践	174
3.10	氧化铝生产对环境的影响和对策	175
	参考文献	176
4	锌的浸出	178
4.1	概述	178
4.2	锌精矿焙砂的浸出	180
4.2.1	矿石准备	181
4.2.2	浸出化学	183
4.2.3	浸出技术	187
4.2.4	锌焙砂浸出的工业实践	189
4.3	硫化锌精矿的加压酸浸	214
4.3.1	浸出化学	215
4.3.2	浸出技术	216
4.3.3	加压浸出釜	218
4.3.4	硫化锌精矿加压酸浸的工业实践	219
4.4	氧化锌矿的浸出	229
4.4.1	浸出化学	230
4.4.2	浸出技术和工业实践	231
	参考文献	235
5	镍和钴的浸出	236
5.1	概述	236

5.2	高镍硫硫酸选择性浸出工艺	240
5.2.1	浸出化学	242
5.2.2	浸出工艺	245
5.2.3	硫酸选择性浸出的工业实践	246
5.3	高镍硫的氯气浸出工艺	258
5.3.1	浸出化学	259
5.3.2	浸出工程	259
5.4	镍精矿或高镍硫的氧压氨浸工艺	261
5.4.1	镍精矿氨浸工艺	261
5.4.2	高镍硫氨浸工艺	264
5.5	镍红土矿还原焙烧料的氧压氨浸工艺	267
5.5.1	矿石准备	270
5.5.2	还原焙烧	272
5.5.3	焙砂氨浸	272
5.6	镍红土矿的高压酸浸	274
5.6.1	高压酸浸过程的主要影响因素	276
5.6.2	高压酸浸反应化学	282
5.6.3	红土矿高压酸浸工程和设备	302
5.6.4	红土矿高压酸浸的工业实践	304
5.7	红土矿的常压酸浸	314
	参考文献	215
6	铜的浸出	316
6.1	概述	316
6.2	氨浸工艺	319
6.2.1	化学原理	320
6.2.2	浸取工程	321
6.2.3	浸出设备	322
6.3	加压氧化酸浸工艺	322
6.3.1	浸出化学	324

6.3.2	浸出工程	325
6.4	低品位铜矿的浸出	326
6.4.1	浸出化学	330
6.4.2	堆浸工程	334
6.4.3	细菌堆浸技术	338
6.4.4	细菌堆浸的工业实践	358
6.4.5	堆浸模型	365
6.5	黄铜矿的细菌浸出	367
	参考文献	368
7	钛矿的浸出	369
7.1	概述	369
7.2	钛白生产中的浸出工艺	375
7.2.1	硫酸法生产二氧化钛	376
7.2.2	氯化法生产钛白	385
7.3	制备富钛原料中的浸出工艺	386
7.3.1	稀盐酸浸出工艺	386
7.3.2	稀硫酸浸出工艺	390
7.3.3	还原锈蚀法工艺	392
7.4	环境问题	395
	参考文献	395
8	钨矿的浸出	396
8.1	概述	396
8.2	钨精矿的分解工艺	402
8.3	苛性钠溶液分解工艺	403
8.3.1	浸出化学	403
8.3.2	浸出工艺	405
8.3.3	浸出设备	406
8.3.4	白钨矿的苛性钠分解工艺	407

8.3.5 氢氧化钠的回收	409
8.4 白钨精矿盐酸分解工艺	409
8.4.1 浸出化学	410
8.4.2 浸出工艺	411
8.4.3 浸出设备	413
8.4.4 环境保护	414
8.5 碳酸钠溶液加压浸出工艺	416
8.5.1 浸出化学	417
8.5.2 浸出工艺	419
8.5.3 碳酸钠回收	422
8.6 钨精矿碳酸钠烧结-水浸分解工艺	422
8.6.1 矿石准备	423
8.6.2 浸出化学	423
8.6.3 浸出工艺	425
8.7 白钨矿氟化物分解工艺	426
参考文献	427
9 钽和铌的浸出	429
9.1 概述	429
9.2 钽铌精矿的酸分解	436
9.2.1 氢氟酸分解法	437
9.2.2 硫酸分解法	442
9.3 碱熔融分解工艺	442
9.4 处理含钽铌冶金渣中的分解工艺	444
9.5 中国钽铌生产实践	445
参考文献	449
10 铈的浸出	450
10.1 概述	450
10.2 铈精矿的碱浸出	454

10.2.1 浸出化学	455
10.2.2 浸出工艺	456
10.2.3 铈电解沉积	457
10.3 铈精矿氯化浸出	460
10.3.1 浸出化学	461
10.3.2 浸出工艺	463
10.3.3 氯化剂再生	465
10.3.4 三氧化二铈的制备	466
10.4 环境和污染治理	467
参考文献	468
 11 钼矿的浸出	 469
11.1 概述	469
11.2 辉钼矿焙砂的氨浸工艺	473
11.2.1 焙砂制备	474
11.2.2 焙砂的氨浸	475
11.2.3 浸出液净化和纯钼产品制取	477
11.3 辉钼矿精矿的氧化浸出	477
11.3.1 硝酸氧化浸出工艺	479
11.3.2 硝酸介质中的加压氧化	482
11.3.3 溶液中钼的分离和净化	484
11.4 钼精矿石灰焙烧-浸出工艺	484
11.4.1 矿石准备	485
11.4.2 浸出	486
11.4.3 分离	486
11.4.4 沉淀	486
参考文献	487

1 浸出的基本原理

1.1 概 述

提取冶金是从自然金属矿物或其他含金属物料中提取金属，将其精炼成一定纯度并具有工业用途的金属或金属化合物产品的工业过程。

湿法冶金是提取冶金中的一个重要分支，通过金属溶液的处理制备金属产品。湿法冶金过程主要包括矿石准备、浸出、固液分离、溶液净化和分离、从溶液中提取金属和制备产品以及废液处理等单元操作，其工艺过程简要地示于图 1-1。

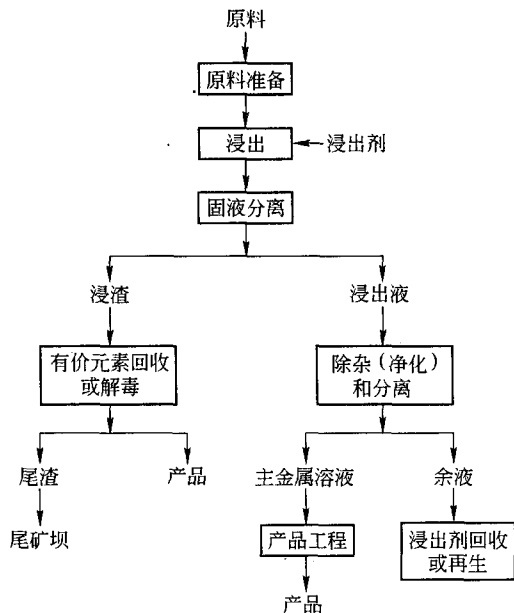


图 1-1 湿法冶金原则工艺流程图

浸出是湿法冶金中的一项关键单元操作,是用适当的浸出剂选择性地与固体物料中某个组元或一些组分发生化学反应,使之溶解,形成含有欲提取金属的溶液,并由此与其他不溶组分初步分离的过程。这个过程在重有色金属湿法冶金中称浸出、溶浸、浸取;在轻有色金属(例如铝)冶金中常称为溶出;在稀有金属冶金中,常常将矿物原料的浸出称为湿法分解。这里的固体物料包括矿石物料、精矿、冶金中间物料(如焙砂、金属铈、阳极泥等)或称为固体废弃物或冶金废料的废矿石、烟尘、炉渣等,也包括二次资源利用中的各种物料。本书论述的浸出过程仅涉及矿石或相应的预处理产品。

因此,实施浸出的目的是尽可能完全地使固体物料中的目标组元通过化学反应进入溶液,将非目标组元尽可能留在浸渣中,固液分离除去浸渣,然后从浸出液中提取有价元素,并制成产品。

为了达到浸出目标,根据原料的矿物特性选择适用浸出剂和通过研究浸出化学确定浸出制度是一个重要环节。矿石中金属矿物的基本存在形式为金属元素、硫(砷)化物和氧化物(包括碳酸盐、硅酸盐等)。常用浸出剂有酸、碱、盐的水溶液,利用简单溶解、氧化还原和络合等化学反应使有价金属进入溶液。用作浸出剂的试剂需要满足几个基本要求。最重要的要求是用作浸出剂的试剂成本要低,易于获得。其次是浸出的选择性,易于从溶液中回收金属,回收金属后的余液易于处理或再生浸出剂,浸出剂对浸出设备的腐蚀作用较低等。

工业实施浸出工艺可采用的方式有渗滤浸出和搅拌浸出等,有加压浸出和常压浸出,有就地浸出、堆浸、槽浸或釜浸、管道浸出、机械活化浸出和电化学浸出等不同形式,在浸出作业方式上有连续浸出、间歇浸出和多段浸出。工业上采用的实际浸出过程种类繁多。

浸出是湿法冶金中的一个单元操作,是整个工艺流程的一个组成部分,在考虑浸出时需要以全流程的有效经济为基础(至少应满足下游固液分离和溶液净化的基本要求),同时还需要考虑浸出

工艺过程的实施对环境的影响。

因此,浸出过程的基本原理或基础理论,涉及浸出的化学原理(主元素矿物与浸出剂的化学反应和浸出动力学、非目标矿物的副反应及其影响),有效实现浸出工艺过程的工程技术和设备,以及浸出对环境的影响和对策。

1.2 浸出基础理论

浸出的基础理论是浸出过程物理化学,包括浸出过程化学热力学和过程动力学。

浸出是使矿石中有价成分与化学试剂反应进入溶液,并以离子形式稳定于溶液中。因此,矿石的浸出过程中,组分的优先溶解、各组分的稳定范围、反应的平衡条件以及条件变化时平衡移动的方向和限度,是浸出过程首先需要研究和解决的重要问题,这些问题的解决属于化学原理及化学热力学的范畴。

浸出过程热力学是研究浸出反应的热力学关系,即反应发生的热力学条件,或一定条件下,反应能否发生及反应进行的程度。浸出过程热力学研究的最重要方法是计算给定条件下反应自由能的变化 ΔG 。由于水溶液中 ΔG 的计算需要活度或活度系数的数据,而这些数据又与溶液组成、浓度、温度、压力等有关,不易查出, ΔG 的计算常由反应的标准自由能变化 $\Delta G^\ominus$ 的计算代之。浸出过程中如有氧化还原反应发生,Eh-pH 图则成为常用工具。

由于浸出在溶液中进行,温度不可能很高,反应速度成为决定浸出效率的重要因素,这是浸出过程动力学所关注的问题。浸出过程动力学研究浸出速率的影响因素、速率控制步骤、速率过程模型和强化浸出。

1.2.1 化学原理

浸出的目的是选择性地完全溶出目标组分,将非目标组分尽可能地保留在浸渣中,从而完成目标矿物与非目标矿物的初步分离。

浸出的选择性取决于浸出溶液和固体物料矿物间的化学反应过程。原料的矿物组成和有价值元素的赋存状态是选择浸出溶液或浸出反应的基础。矿石中有价金属元素主要以三类矿物形式存在：

(1) 自然金属，如金矿及某些银矿、铜矿，也包括矿石经预处理后生成的自然金属，如氧化镍矿还原焙烧生成金属镍、铁等。

(2) 硫化矿和砷化矿。大部分有色金属(如铜、锌、铅等)的矿产资源以硫化矿形式为主，也包括经处理后生成的金属铈，如镍铜铈等。

(3) 氧化矿是铝、钨、镍等重要金属的主要矿物形式。碳酸盐矿和硅酸盐矿在性质上也属于氧化矿。有的氧化矿由硫化矿长期风化形成，如镍红土矿、氧化铜矿等。由硫化矿焙烧得到的焙砂也是氧化矿性质。

浸出反应可简单地分为三类：

(1) 简单的溶出反应，包括简单金属氧化物的酸溶或碱溶，如低品位铜矿中铜以氧化铜矿物为主，可用稀硫酸溶液浸出；铝土矿中铝以水合氧化铝为主要矿物存在形态，采用 NaOH 溶液浸出；锌精矿焙砂中锌以氧化物形式存在，选用稀硫酸溶液浸出。这些浸出反应皆为简单的溶解或溶出反应，浸出剂是酸溶液或碱溶液。

(2) 氧化还原反应，包括硫化物的氧化浸出和某些高价金属氧化物的还原浸出。在这些浸出反应中，有价值金属元素，或与有价值金属元素密切相关元素发生价态变化，即伴随着电子传递或电子转移。因此浸出溶液中应包含氧化剂或还原剂，即电子受体或电子给体。硫化矿的细菌浸出也属于氧化浸出过程。

(3) 络合反应，基于金属离子与浸出剂间的络合反应进入溶液。典型络合浸出过程有氧化铜矿的氨浸等。

实际浸出过程的化学原理往往较为复杂，包含的反应并不是单一反应。典型实例是矿石中金的浸出。金在矿石中主要为自然元素形态，其浸出需要合适的络合剂和一定的氧化剂，经氧化反应和络合反应后金离子进入溶液，并需调节合适的 pH 值以保持浸

出溶液的稳定。

除了使主金属元素的矿物与浸出溶液反应进入溶液外,浸出反应产物还需要稳定地存在于溶液中,即要求浸出溶液具有一定的稳定性。有时,处于介稳态或亚稳态的溶液也可用于浸出,此时需要采取适当措施,尽量减少浸出剂的降解损失。酸性硫脲浸金就属于这种情况,浸出剂硫脲在酸性溶液中处于亚稳态,控制合适的浸出条件(主要为氧化还原电位),并尽量缩短浸出时间,才能减少硫脲的降解损失。

浸出过程中非目标矿物与浸出剂发生的副反应及其对目标矿物浸出过程的影响,同样是浸出研究中的重要内容。首先需要关注的是脉石矿物与浸出溶液介质(酸或碱)间的反应,碱性脉石原则上应选择碱性介质,酸性脉石应选择酸性介质,如碳酸盐为主要脉石的矿石,显然不能选择酸性介质的浸出剂。然而,选择介质的关键因素还是目标矿物浸出反应的需要。

在浸出化学的研究中,需要关注哪些非目标矿物与浸出剂的反应对主矿物浸出反应或浸出速率发生不利影响,并关注如何防止,或避免,或抑制这些不利副反应的发生。矿物中的铁矿物是最常见的非目标矿物,浸出中一般都要关注铁矿物与浸出剂的反应及其产物对浸出过程的可能影响。对非目标矿物副反应的考虑有时可能是浸出剂选择的决定因素,因为有些非目标矿物的副反应可能对有价元素矿物的浸出过程产生致命影响,如氰化浸出中,矿石中存在铜矿物时,由于其与氰化物的反应,往往使氰化浸金变成无利可图;苛性钠溶液浸出铝土矿时,矿石中氧化钛矿物将严重降低一水硬铝石的浸出率和浸出速度。在这种情况下,需要调整浸出体系,加入某种添加剂,以改变原来的非目标矿物与浸出溶液的危害化学反应。

最值得关注的浸出剂是近几十年来迅速发展的细菌浸出,或称生物浸出。与传统浸出工艺相比,细菌浸出技术对环境友好,资源利用率高,尤其适用于低品位复杂矿和硫化精矿中有价金属的提取。当前我国正面临着矿产资源日益贫乏、环境污染严重等问