

RONGJINCAIKUANGRELIXUEHEDONGLIXUE

溶浸采矿热力学和动力学

谭凯旋 等 编著



中南大学出版社

封面设计：易红卫

ISBN 7-81061-674-9



9 787810 616744 >

ISBN 7-81061-674-9/TD·006

定价：25.00 元

溶浸采矿热力学和动力学

谭凯旋 王清良 伍衡山 编著
周 泉 胡鄂明

中南大学出版社

内容简介

本书较详细地阐述了与溶浸采矿有关的水溶液热力学、络合物、难溶矿物的溶解与溶液平衡、热力学图解分析、矿物反应动力学、多孔介质中流体力学和物质迁移等理论；建立了溶浸采矿的多过程耦合的非线性动力学模型和数值模拟方法；介绍了非线性科学的基本理论及其在溶浸采矿研究中的应用。

本书可供从事溶浸采矿、冶金、化工、地球化学、水文学、环境科学等专业的科研、技术人员参考，也可作为上述及相关专业的本科生、研究生的教材或教学参考书。

溶浸采矿热力学和动力学

谭凯旋 王清良 伍衡山 编著
周 泉 胡鄂明

☐责任编辑 刘 辉

☐出版发行 中南大学出版社

社址：长沙市麓山南路 邮编：410083

发行科电话：0731-8876770 传真：0731-8710482

电子邮件：csucbs @ public.cs.hn.cn

☐经 销 湖南省新华书店

☐印 装 湖南飞蝶新材料有限责任公司衡阳印务分公司

☐开 本 787×1092 1/16 ☐印张 13.75 ☐字数 337 千字

☐版 次 2003 年 3 月第 1 版 ☐2003 第 3 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81061-674-9/TD·006

☐定 价 25.00 元

图书出现印装问题，请与经销商调换

前 言

溶浸采矿是一种集采矿、选矿、冶金于一体的新的采矿理论和采矿方法，是一门涉及地质、地球化学、水文地质、采矿学、湿法冶金学、物理化学、流体力学等多学科交叉的边缘科学。目前国内外溶浸采矿技术已日趋成熟，在很多有色金属、贵金属、稀有金属矿床中都在逐渐应用溶浸采矿技术，其中应用最广泛和成功的尤其是铀矿床的溶浸开采。溶浸采矿对低品位矿产资源的开采和环境保护具有重大作用和意义。

溶浸采矿将溶浸液直接注入地下含矿岩层中，利用矿物与水溶液的化学反应来获取有用金属和化合物，整个采矿过程是建立在化学反应和物理化学作用的基础上。矿物的溶解、浸出和浸出液的分离、净化以及金属的沉积都涉及到水溶液和固-液多相反应。因此，水溶液热力学和多相反应动力学的研究是溶浸采矿的理论基础之一，可以帮助我们解决浸矿剂和溶浸液的选择、生产中的物理化学条件的选择与控制等，以有效地提高浸出率和生产效率。

含矿层是一种典型的多孔介质，溶浸液在矿层中的运移属于孔隙介质中的流体力学问题。因此，孔隙介质流体力学的研究同样是溶浸采矿的重要理论基础，有助于我们了解溶浸液在矿层中的流动速率和分布规律，解决溶浸范围的控制、浸出液的收集和资源回收率等问题。

溶浸采矿是一个复杂的体系和复杂的动力学过程，含矿层的矿物组成和渗透性在空间上是变化的，是一种非均匀介质；并且溶浸采矿过程是一个典型的伴随反应的流动过程，受到化学反应（生物溶浸采矿中还包括生物化学反应）与流体流动和物质迁移等多过程的耦合作用，这种耦合作用是反馈的和非线性的。近 20 年来发展的非线性科学（复杂性科学）为研究自然界和工程技术中的复杂性和动力学过程提供了先进的理论和方法。因此，应用非线性科学的理论和方法来研究溶浸采矿的动力学过程与动力学机理，可以帮助我们解决溶浸采矿中许多理论和技术问题。

鉴于上述，本书较系统分析和阐述了水溶液热力学、化学动力学、多孔介质流体力学等理论及其在溶浸采矿中的应用。在深入分析溶浸采矿过程中各种因素的相互影响与耦合关系的基础上，建立了溶浸采矿的反应—输运耦合、反应—迁移—力学耦合、生物化学—迁移耦合的非线性动力学模型和数值模拟方法，并进行了实例的模拟研究。探讨了分形、混沌等非线性科学理论在溶浸采矿研究中的应用，包括多孔介质的分形渗流和分形扩散、分形介质反应动力学、铜矿物溶解反应的混沌动力学等。

本书的研究工作得到国家自然科学基金项目（项目编号：70171057）和南华大学科研启动费的资助，本书的出版得到南华大学的支持和资助，在此表示衷心的感谢！

全书共分八章，第一章由谭凯旋、伍衡山执笔，第二章由胡鄂明执笔，第三章由周泉执笔，第四章由伍衡山执笔，第五章由周泉、谭凯旋执笔，第六章由王清良执笔，第七章、第八章由谭凯旋执笔。最后由谭凯旋统一审核定稿。由于作者水平有限，难免存在不妥甚至错误之处，敬请广大读者批评指正。

谭凯旋

2002 年 12 月

目 录

第一章 溶浸采矿简介.....	1
第一节 溶浸采矿的基本概念.....	1
第二节 溶浸采矿的发展历史和研究现状.....	1
第三节 主要溶浸采矿方法.....	4
第四节 溶浸采矿主要过程.....	7
第五节 溶浸采矿的主要研究内容和研究方法	10
第二章 水溶液热力学	12
第一节 热力学的几个基本概念	12
第二节 水溶液中溶解物种的热力学性质	14
第三节 活度与活度系数	25
第四节 络合物	33
第三章 矿物溶解与溶液平衡	40
第一节 溶解度和溶度积	40
第二节 难溶矿物的溶解与沉淀平衡	44
第三节 矿物溶解和溶液综合平衡	50
第四节 典型难溶矿物的溶解度	52
第四章 溶浸采矿热力学分析	60
第一节 主要热力学图解分析方法	60
第二节 铀矿床溶浸开采的热力学分析	67
第三节 有色和贵金属矿床溶浸开采的热力学分析	69
第五章 矿物反应动力学	74
第一节 反应速率	74
第二节 速率的实验测定与数据分析	80
第三节 多相反应动力学过程与机理	84
第四节 电化学机理	91
第五节 铜矿物溶解动力学	95
第六章 多孔介质流体动力学和物质迁移.....	103
第一节 岩石的孔隙度和渗透率.....	103

第二节	水溶液扩散作用·····	113
第三节	机械弥散和水力学弥散·····	121
第四节	多孔介质中流体力学·····	126
第五节	裂隙介质中流体力学·····	128
第六节	多相不混溶流体力学·····	133
第七章	溶浸采矿的多过程耦合动力学与数值模拟·····	137
第一节	反应-输运耦合动力学·····	137
第二节	反应-迁移-力学耦合动力学·····	144
第三节	生物溶浸采矿和生物化学-迁移耦合动力学·····	153
第八章	溶浸采矿中的非线性科学研究·····	161
第一节	非线性科学简介·····	161
第二节	多孔介质的分形渗流和分形扩散·····	182
第三节	分形介质反应动力学·····	190
第四节	铜矿物溶解反应的混沌动力学·····	199
参考文献	·····	209

第一章 溶浸采矿简介

第一节 溶浸采矿的基本概念

溶浸采矿是一种集采矿、选矿、冶金于一体的新的采矿理论和采矿方法，是一门涉及地质、地球化学、水文地质、采矿学、湿法冶金学、物理化学、流体力学等多学科交叉的边缘科学。

溶浸采矿是建立在湿法冶金基础上的，二者都是利用矿物与水溶液的化学反应来获取有用金属和化合物。但是两者也存在不同之处，溶浸采矿不需经过传统的采矿步骤，而是将溶浸液直接注入地下含矿岩层中进行浸出，这不但大大简化了矿石开采、运输、破碎和焙烧预处理等工序，而且整个采矿过程是建立在化学反应和物理化学作用的基础上。

溶浸采矿对低品位矿产资源的开采和环境保护具有重大作用和意义。随着矿产资源的开发，高品位富矿越来越少，我国大多数有色金属、贵金属和铀矿床具有矿石品位低、规模小等特点，用常规采矿法开采技术难度大、资源回收率低、生产成本低、安全和防护条件差。溶浸采矿为解决上述难题提供了有效的方法。因此，溶浸采矿对有效开发低品位矿产资源、资源的综合利用、尾矿资源的二次开发利用具有重要作用，对国民经济和区域可持续发展将产生重大的经济效益、社会效益和环境效益。

第二节 溶浸采矿的发展历史和研究现状

溶浸采矿近年获得迅猛的发展，用溶浸技术开采的金属矿产有：铀、铜、金、银、镍、钼、锌、钴、锰等；非金属矿产有：硫磺、岩盐、钾盐、磷酸盐等。但目前在工业上应用较广的是浸出铜、铀、金、银、钨、硒、铼、稀土元素及盐类矿石。

在国外，堆浸法最早开始于1752年西班牙氧化铜矿的浸出；1947年，在矿坑水中分离出自养细菌——氧化铁硫杆菌，并证实了微生物在浸出矿石中的生物化学作用，使浸矿技术的理论和实践有了新的突破。

矿石筑堆浸出的历史以铀矿最久，1956年，葡萄牙就在地表建立专用堆场，处理含量为0.076%~0.15%的低品位氧化铀矿石；美国曾用此方法处理含铀0.05%~0.1%的砂岩，将矿石破碎到28目以下，其浸出率高达90%，每年回收铀超过100 t；加拿大的阿格纽湖铀矿石品位为0.05%，其1/3的矿石破碎至20目以后，用地表堆浸处理，堆高6 m，淋浸经细菌氧化后的硫酸铁溶液，在2~3年内回收了80%的铀；法国的旺代矿区仅1982~1984年三年时间共堆浸处理了88.2万吨矿石，入堆矿石品位0.028%~0.17%，浸出率为77%~77.7%，用堆浸法回收的铀约占其总产量的30%。

地表堆浸用于黄金矿山在西方国家正生机勃勃的发展。尤其是美国西部地区更是方兴未艾，美国是当前黄金堆浸的最大的生产国，从1979年至1988年，美国的堆浸采金量占

该国金总产量比例由 5% 上升至约 50%。美国自 1961 年第一个在位于内华达州的科特茨黄金堆浸厂投产以来,特别是 20 世纪 80 年代推广制粒技术以来,金属回收率不断提高,成本显著降低,应用范围日益扩大。现在,入堆矿石最低金品位有的仅 0.275 g/t,平均品位仅 0.59 g/t,一般为 1~3 g/t,金矿山矿石处理能力从 30 万 t/a 提高到 2000 万 t/a。堆浸工艺的推广,大大地促进了低品位金矿的勘探工作,仅卡林地区就获得黄金地质储量 2177 t,为美国继续扩大黄金生产提供了资源保证。堆浸法提取金在澳大利亚也获得了广泛的应用,1988 年至少有 11 个堆浸厂,共产黄金约 10 t,占澳大利亚黄金总产量的 8%。近几年,美洲、非洲和亚洲等 10 多个国家都有堆浸厂相继投产。黄金堆浸法的投资费用及生产费用最低,故堆浸技术在美国备受重视,它已不再是冶金厂的附属和补充,而形成了独立的堆浸矿山。

关于铜的堆浸,许多国家也采用此法处理含铜的低品位矿石、已采区的残留矿石、难处理的矿石以及废石堆积物。美国用浸矿工艺产出的铜产量已上升到 25% 左右。著名的圣曼纽尔铜矿,专门圈定了 3 亿 t 氧化铜矿用堆浸或地浸处理。20 世纪 60 年代以来,随着诸如输送带等机械筑堆、矿量平衡控制系统、矿石制粒技术、高效破碎机、移动式水冶装置、新的布液方法、积垢的控制、逆流淋浸等工艺技术的完善,再加上堆浸机理研究的不断深入,堆浸技术的经济效益越来越好。

在堆浸法的基础上,国外从 20 世纪 60 年代开始了就地破碎浸矿(出)法的研究和工业试验,70 年代初陆续在部分铜、铀矿山得到应用。20 世纪 70 年代初,美国内华达州毕克迈克铜矿采用了就地破碎浸出,该矿有一扁豆矿体,倾角 50°,长约 200 m,厚 100 m,深 100 m,用露天采完以后,留有 47 万 t 混合矿石(含 Cu2.0%)在露天坑底和边帮下面。通过矿样试验,证明可浸性良好,回收率达 37%~80%,用大直径深孔进行爆破,共用 180t 炸药,爆破了 60 万 t 矿岩,爆后平均块度为 230mm。1973 年 10 月开始淋浸集液,平均流量 760~950 L/min,日回收铜 2180 kg,年生产能力达 785t,回收率 70%,经济效益十分明显。

法国克鲁齐剥山区勃鲁若矿用就地破碎浸出法回采贫花岗岩型铀矿,品位 0.02%~0.07%,矿房内块度 0~360mm,小于 50mm 矿石块占 20%,用硫酸进行周期性淋浸,淋浸强度 $1.3\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,硫酸浓度 10g/L,浸出液浓度达 1.14g/L,即为产品溶液。淋浸持续 86 个昼夜,每吨矿石耗酸 20 kg,浸出效果好,回收率达 60%。20 世纪 60 年代末,法国在埃卡尔皮尔铀矿进行就地破碎浸出试验,试验矿块的阶段高为 40 m,矿体倾角 70°,矿石平均品位 0.102%,采用小中段崩矿,分两次崩落,先崩落下来一半进行淋浸,再崩落另一半,再淋浸,共回收金属铀 2.1 t,回收率为 82.5%。

20 世纪 70 年代中期加拿大在阿格纽湖铀矿,采用深孔(孔深平均 30 m)挤压爆破崩矿,用淹没法浸出矿石品位为 0.045% 的贫铀矿床,取得了比较好的经济效益。

前苏联和前东德及东欧国家用就地破碎浸出法开采坚硬和半坚硬的砂岩类铀矿床取得了丰富的经验,爆破方法有浅眼、中深孔、深孔。这些国家对铀矿石结构和构造特点、浸出机理、淋浸方式、水动力学特点、集液方法、浸出方案进行了系统的研究。

自 1957 年利文斯顿从石油工业液体流动的基本原理中得到启示后,开始原地浸出采矿研究工作,应用原地浸出回采固体金属矿物中的有用组分,即通过从地表钻打的钻孔将溶浸液注入矿层后,由抽、注液孔定期互换使用,回收有用组分。自此以后,美国、法国、

前苏联、澳大利亚、加拿大等国相继进行了大量的实验研究,将原地溶浸采矿法应用于铀、铜、金、银等矿床。其发展可以大致分为三个阶段。

第一阶段,研究改进地浸方法的建议阶段。这一阶段从20世纪50年代中期到1978年,其主要特点是了解地浸的可行性问题(包括室内和现场研究)。

第二阶段是从1978年到1984年。主要内容为基本原理和地浸机理研究,同时配合取样试验研究,进行小型和扩大试验。

第三阶段是地浸工艺流程更为完善,浸矿方法进入工业性试验阶段。这一阶段从1984年开始,到目前已进入工业生产规模阶段。

30多年来,原地浸矿随着现代科学技术的发展,已发生了巨大的变化,无论是理论研究、应用范围、设备的自动化、经济效益和环境保护与监测等方面都取得了令人瞩目的成就。

原地浸出采铀最早出现于美国,1957年提出在淋积成因的砂岩型铀矿床进行原地浸出铀的设想,于1961~1963年进行第一次工业可行性试验,其规模为月产3.8 t;1980年生产规模已达1000 t以上。近年来,美国铀产量50%靠地浸。前苏联对地浸采铀、采铜、采金的研究也十分重视。于1963年进行可行性试验,目前至少有7个地浸矿山,于1971~1976年间专为地浸研制了耐腐蚀小直径(93 mm)潜水泵和全套自动控制仪表。建立了从事科研、设计、施工、供应和教学的系统机构。澳大利亚于1982年进行了工业试验,年产量达100 t金属铀。加拿大、英国、尼日尔和捷克等国也相继开展了溶浸采矿的试验研究工作。

我国使用溶浸技术有着悠久的历史,是世界上首先使用这种方法的国家。先秦巴蜀井盐的熬制,已开非金属溶解法之先河。公元前2世纪就有用铁自硫酸铜溶液中置换铜的化学作用的记载,称为胆铜或胆水浸铜法。到了公元900年前后,即唐末、五代时期,胆铜法由于其操作简单、节省燃料(铜可在常温下提取)、成本低廉,已发展到了工业规模的水平。

我国应用堆浸技术也比较早。20世纪60年代初,安徽铜陵有色金属公司松树山铜矿率先应用就地破碎浸矿法回收铜残矿,也是第一次在我国采矿生产中人工培养和应用了细菌作浸矿剂。四川省南江县铜矿、江苏省句容县宝华山铜矿、广东省恩平铜矿、江西省德兴铜矿均先后试用了堆浸法。20世纪60年代末和70年代初,郴县铜矿进行了细菌堆浸试验。

我国金矿堆浸试验从1979年开始,80年代进入应用阶段。1989年,全国已有70多个矿山用堆浸进行生产。1988年,陕西“双王低品位金矿堆浸”的万吨级工业试验,金品位为1.92 g/t,总回收率为64.64%,在底板衬垫和淋浸系统、机械化等方面有了较大改进。1991年,新疆萨尔布拉克11万t级堆浸成功,平均品位3.62 g/t,总回收率为87.75%,为我国大规模堆浸设计、建设和生产管理提供了经验。该金矿可作堆浸的矿石品位可降至1.2~1.5 g/t。1989年,贵州省紫木圪粘土氧化金矿用烘干预氰化制粒防结垢堆浸,浸出率比常规堆浸提高20%,已在贵州省兴仁县金矿推广使用。

江西省瑞昌铜岭矿的高铁质、高泥质、低品位氧化铜矿,含泥率高达61.7%~66.6%,采用疏松柱浸法,浸出率高达93.3%~98.88%,铁浸出率仅为1.69%~2.49%,浸矿剂消耗量低,有利于生产电解铜。

我国就地破碎浸出法的应用开始于1963~1965年的安徽铜官山的松树山铜矿。浸出

地段为老采区,淋浸区自地表至集液阶段最高 70 m,长 340 m,淋浸面积 4000 m²,属于硫化矿床氧化带,含铜品位为 0.2%~0.5%。该矿段已被古人开采,自然塌落,地表用堰塘式淋浸,浸矿剂为硫酸加专门培养的细菌。经过近 8 个月的时间,共浸出 1434.8 kg 铜,得到了良好的经济效益。

就地破碎浸出铀始于 20 世纪 60 年代末,1969~1971 年,核工业第六研究所与衢州铀矿合作进行了 3000 t 级的就地破碎浸矿工业试验,回收金属铀 1380 kg,回收率达 82.2%。

20 世纪 90 年代初,郴县铀矿在一个矿房内采用“采富留贫”的办法,即用上向水平分层充填法回采每一分层时,先圈出约 1/3 的较富矿石进行爆破,并运出矿房,形成补偿空间,然后将品位较低的矿石或贫矿崩塌下来,进行就地浸出,这是该铀矿就地破碎浸出第一个特点;第二个特点是充分利用该铀矿含有一定数量的黄铁矿和利用铵油炸药爆破矿石的剩余氮氨,作细菌生长和繁殖的有利条件,不用配制硫酸作浸矿剂,而直接用井下清水淋浸;第三个特点是利用矿房下部的充填体作隔液层,原充填法溜矿井作集液通道,浸出液损失少;第四个特点是采用喷淋器淋浸,溶液分配均匀,操作简便,浸出率超过 60%,成本低。

我国原地浸出采矿研究起步较晚,于 1968~1969 年开始介绍资料,原核工业部和所属的第六研究所等单位陆续在广东、东北、云南进行了原地浸出采铀的试验,1987 年在云南试验成功,目前又在新疆取得了突破性进展,已建成了多座地浸铀矿山。

总之,目前国内外溶浸采矿技术已日趋成熟,在几种主要金属如铀、铜、金、银的生产中,溶浸采矿技术生产量所占比例逐年增加。在理论和技术方面也不断取得创新、突破:(1)工艺技术经过多年实践,不断改革,已日趋完善,如钻孔工程的改善;溶浸范围的控制及生态环境的保护与复原;溶浸液的最佳选择与配制;钻孔网度的数值模拟;各种控制和监测系统的形成;细菌的培养与菌液的制备;布液和集液工艺;流程设施和输送与抽注液管道的防腐;防止渗漏的技术;爆破块度的控制;浸出与提取工艺的改进;条件试验的完善等方面均积累了丰富的经验。(2)已将多学科的最新成就紧密结合起来。如矿床成因新理论、湿法冶金离子交换、溶剂萃取;石油开采的钻井、固井、完井技术;水文地质学中水动力学和渗流理论等。溶浸采矿是在矿床学、地质学、地球化学、水文地质学、采油工艺学、湿法冶金学、选矿学及常规采矿学等相互渗透、相互影响下迅速发展的。(3)溶浸采矿理论的研究,在浸矿热力学条件和动力学机理、细菌浸矿机理、多孔介质流体动力学、计算机模拟等方面取得了大量成果。

第三节 主要溶浸采矿方法

浸出采矿按浸出工艺和方法不同,可分为原地(原位)浸矿法、堆浸法、就地破碎浸矿(出)法等三种主要方法。

1. 原地(原位)浸矿(出)法

“原地”是指矿石处于天然埋藏状况下,没有经过任何位移。“原地浸矿法”有两种方式,一种是通过地表注液工程(钻孔、沟槽)向含矿层注入溶浸液与没有经过任何位移的非均质矿石的有用组分接触,完成化学反应。在扩散和对流作用下所产生的可溶性化合物借助压力差的驱动离开化学反应区进入沿矿层渗透的溶液流中,并向一定方向运动,用集液

工程抽至地表，然后输送至提取车间加工成合格产品，称为地表钻孔原地浸矿法；另一种是抽注液工程不从地表施工，而从地下（矿床埋藏深度较大）巷道中施工，称为地下钻孔原地浸矿法。

“原地浸矿（出）法”简称“地浸”，其显著特点是用溶浸液直接从天然埋藏条件下的非均质矿石中选择性地浸出有用组分的地、采、选、冶联合开采矿石的方法；大大简化了矿冶工业全系统的工艺过程；采出来的不是矿石，而是含有用组分的溶液。这种溶液称为浸出液，当其达到一定浓度就成为产品溶液。然后对浸出液进行分离、提纯以提取有用物质。

原地浸出采矿的工艺流程是：溶浸液在制备处配制好以后，通过地表输液管送入（加压送入）注液孔，溶浸液通过矿层与矿石中的有用组分起化学作用，选择性地将它溶解到溶浸液中，并在压力驱动下向抽液孔汇集，然后利用气升泵（或深井潜水泵）将浸出液（含有用组分的产品液）提升至地表，通过富液汇集管流入沉淀池，澄清后，用泵将澄清富液泵送至水冶厂加工处理，如经过树脂吸附塔。浸出液经吸附后，合格产品经过处理压干运出，尾液通过溶浸液制备处管道返回使用。

原地浸出对矿床的地质条件有一定的要求：①矿石（矿层）要有较高的渗透性；②矿体顶底板渗透性差，隔水性好；③矿石的组成与可浸性等。

2. 堆浸法

堆浸法又称堆置浸矿法，简称堆浸。对不在原地的矿石或废石堆直接布液进行浸出，并通过一定方式将合格浸出液提取成产品（如对铀提取铀化学浓缩物），这就是堆置浸出。不在原地浸出是指所开采出来的矿石已不是处于原来埋藏地点，而是破碎之后通过运输送往井下硐室巷道或地表堆置进行浸出之意。可进一步分为非筑堆浸矿法和筑堆浸矿法。非筑堆浸矿法是指进行堆浸之前没有筑堆和破碎工序，而是直接向露天排矸场的低品位矿石和废石淋浸溶浸液进行浸出；筑堆浸矿法是指进行堆浸之前必须进行筑堆和必要的矿石破碎及堆浸场地修整等工序。

堆浸的工艺过程有两个特点：一是浸出过程一般不加氧化剂，利用自然条件的氧化作用，

浸出时间较长；二是溶浸液一般处于非饱和流状况。堆浸法与常规水冶工艺过程相比，具有以下优点：①投资省，成本低，见效快，工艺简单，能耗低；②矿堆可在井下，也可在地表，尾渣可返回井下作充填料，作业安全，对环境的污染少；③能回收常规采冶不能回收的贫矿、残矿和偏远地区的小矿点的矿石，扩大了资源利用率。其主要缺点是浸出周期长和回收率低。

所谓非筑堆浸出法是指向未经专门筑堆的露天或井下废石堆直接布液进行浸出和对浸出液进行提取。排矸场是按常规开采方面的选取原则确定的，通常是对堆底作简单的处理（避开大溶洞，除去厚的杂草、丛木、灌木和滑坡，堵塞断层和大裂隙等）。因此，这种堆因自然条件不同，对堆形、堆量、堆的面积、堆高、品位、环境等的要求均不一致，堆的面积由几百平方米到几百万平方米，浸出周期也不一致，由数日至数年不等。为了收集浸出液，一般在堆的下部布置集液池和输液设施。这种浸出方法的成本低，管理简单，能回收已流失的金属，有较好的经济收益，对减轻环境污染也起到良好作用。

筑堆浸出法也称堆摊浸出，是将经过加工或初碎、中碎的矿石或低品位矿石按一定规格和几何形状堆好在底板经过特殊处理的堆场上进行淋浸，并将浸出液提取出金属。其特

点是堆的几何形状、尺寸、结构、堆场的规格和布液方式等均按设计和要求进行,对浸出周期和浸出率、堆场管理均有严格的规定。其工艺过程包括铺底、围堰、筑堆、淋浸、集液、提取以及卸堆等。

3. 就地破碎浸矿(出)法

就地破碎浸矿法是利用露天或井下碎胀补偿空间,通过爆破或地压手段将矿石就地进行破碎,然后进行淋浸,并通过集液系统将浸出液送往提取车间,制成合格产品。这里的“就地”与“原地浸出法”的“原地”涵义不尽相同,前者的矿石经过破碎后发生了一定范围的位移,而且有近 1/3 的矿石移出原地另行安排浸出。

就地破碎浸矿法是为了克服地表堆浸的缺点而发展起来的一种方法。因为用地表或井下堆浸工艺实质上属于简化和改革了的水冶工艺流程(省略了常规水冶厂的破碎、磨矿和固液分离等工序),但仍保留常规采矿法的工艺流程和实质,因此堆浸矿山的采矿成本仍居高不下,而就地破碎浸矿法,有 70%~80% 的崩落矿石,留在就地矿块内,不必进行大量的搬运、井下运输和提升及地面运输工作,所以金属生产成本较地表或井下堆浸可降低 15%~20%。而且由于大部分矿石留在矿块内,既免去了采后空场处理工序,节省费用,又少占地面的废石和堆浸场地,减少了卸堆工作量和对环境的污染,有时还可顺便回收矿块内低品位的矿石,提高了资源利用率。

就地破碎浸矿法与堆浸相比其作用机理相同,但浸出的环境 and 应用条件却与地表或井下堆浸有较大的差别。

就地破碎浸矿法的工艺过程包括:①崩落矿块内的矿石,并运出由于爆破造成松散而膨胀的那部分矿石;②安装淋浸和集液设施;③矿堆淋浸;④浸出液的收集处理及贫液返回作溶浸液。

就地破碎浸矿法与堆浸相比具有如下特点:

①就地破碎浸矿法的矿房布置除了要满足破碎工艺所要求的通风、安全、地压管理等要求以外,还要满足淋浸、溶浸液流动、收集、传递、分布等方面的要求。堆体的水平面积和形状,一方面受矿块形状影响外,另一方面还受到矿石与围岩的稳固性的限制。因为浸出时一般要求有一个与堆体水平面积大致相等的淋浸空间,这就涉及到矿岩的稳固性问题。堆体的下部(矿块底部)面积除了取决于矿块形状和矿岩稳定性以外,还要满足集液要求和集液工程的布置。

②就地破碎浸矿法和堆浸一样,崩落矿石的质量即块度大小和形状是影响浸矿结果的重要因素。但堆浸法在筑堆之前可以进行人工或机械的二次破碎(许多矿山已这样做了);而就地破碎浸矿法,除了浅眼留矿法可以在爆堆表层进行有限的人工二次破碎外,中深孔、深孔、地压崩矿就无法进行二次破碎。因此,根据矿石的爆破性能和构造,及矿岩稳定性来细心选择爆破方法和爆破参数,是就地破碎浸矿法的关键技术之一。

③就地破碎浸矿法的淋浸、集液、输送液管线布置等工程受到井下条件的限制程度比堆浸大,工作条件和环境也恶劣得多,要增加浸矿过程中的导流、补充淋浸措施,改善浸矿条件比较困难,同时还要在浸矿过程中对淋浸和集液工作面进行地压管理,特别是在矿岩的不稳定条件下,工程维护量更大。此外,还要在淋浸和集液工作面布置通风系统,排除氨及其子体、酸或碱雾、二氧化碳等有毒、有害气体。

④就地破碎浸矿法必须安排浸矿前的各种井巷或其他工作:(a)为破碎和运出多余矿

石服务的工程；(b)为淋浸和集液服务的工程，如淋浸空间、淋浸钻孔、集液巷道、集液孔、集液池、排液槽或沟、管线工程和输排液设备硐室等；(c)矿块通风系统工程；(d)防渗漏工程，如底垫、帷幕、隔离墙等。使浸出矿块与周围隔离，处于封闭状况。

⑤就地破碎浸矿法要求周围岩石透水性较差，否则要做防渗漏工程，如帷幕和防漏底垫。因为如果透水性过强，浸矿过程中可能发生三种不良后果：一是溶浸液向外流失；二是污染环境；三是地下水潜入，稀释浸出液。

第四节 溶浸采矿主要过程

在上述三种方法中，其溶浸采矿过程都主要涉及到矿石的浸出和浸出液的净化与金属沉积等二个过程。

1. 浸出

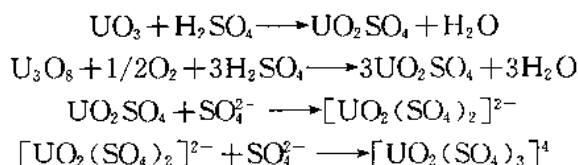
浸出是溶浸采矿中最重要的过程，其目的是选择适当的浸出剂(溶剂)使矿石中的有用组分选择性地溶解，使其转入溶液，达到有用组分与有害杂质和脉石分离的目的。矿石常由一系列的矿物组成，有价矿物有硫化物、氧化物、碳酸盐、砷化物等，也有单质金属如金、银等，要根据矿石的具体组成特征选用适当的浸出剂和浸出条件。

浸出剂的选择原则是热力学上可行、反应速度快、经济合理、来源容易，有时矿石成分复杂时，需同时使用多种浸出剂。按浸出剂的特征，可分为酸浸出、碱浸出、盐浸出、细菌浸出等。

(1) 酸浸出

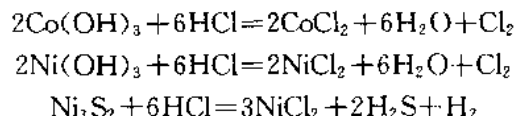
常用的有硫酸、盐酸、硝酸，有时还用亚硫酸、王水等。

硫酸是弱氧化酸，是溶浸氧化矿的主要溶剂，也可以溶解碳酸盐、硫化物、磷酸盐等。硫酸具有价格低、运输方便、腐蚀性小、浸出液适合于后续工序处理等优点，在工业上广泛应用。如用硫酸浸出铀矿石时，反应式如下：



硝酸是强氧化剂，反应能力强，但易挥发，价格贵，一般不单独使用，有时仅作氧化剂使用。

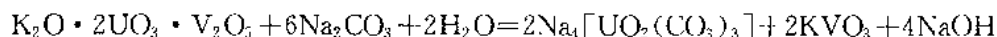
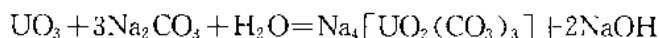
盐酸，可与金属、金属氧化物、及某些金属硫化物反应生成可溶性金属氯化物，已成功地应用于钴渣和镍冰铜的浸出：



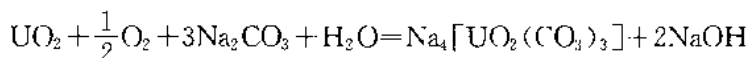
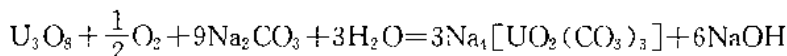
(2) 碱浸出

常用的浸出剂有碳酸钠、苛性钠、氨水、硫化钠、氰化钠等，碱性浸出剂一般比酸性浸出剂的反应能力弱，浸出率较低，但是浸出的选择性高，浸出液中杂质少，对设备腐蚀少。

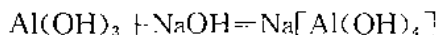
碳酸钠：广泛用作铀矿的浸出剂，与六价铀形成稳定的碳酸铀酰络合物：



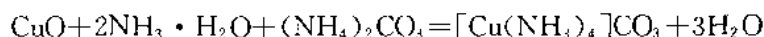
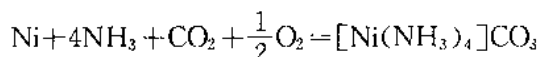
有氧化剂(O_2)存在时,反应式为:



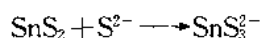
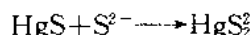
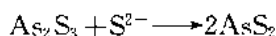
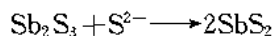
苛性钠是浸出铝土矿最好的溶剂:



氨:是 Cu、Co、Ni 氧化矿的有效溶剂,因为 Cu、Co、Ni 可与氨形成稳定的氨络离子 $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^{2+}$,扩大 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 在浸出液中的稳定区域,降低它们的氧化还原电位,可选择性浸出 Cu、Co、Ni 而不溶解其他杂质。



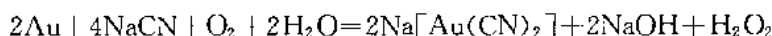
硫化钠(Na_2S):是 As、Sb、Sn、Hg 硫化物的良好浸出剂,能形成稳定的金属硫离子络合物:



为防止 Na_2S 水解,常在浸出液中加入 NaOH :

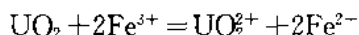


氰化物:主要用于浸出 Au、Ag,因为 CN^- 与 Au、Ag 形成络合物而降低其氧化还原电位:



(3) 盐浸出

盐的浸出作用有二:①作为添加剂,增加浸出液中金属组分的溶解度,本身不与矿物发生直接反应,如 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等;②本身是一种氧化剂,如 FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuCl_2 、 NaClO 等。三价铁盐应用于浸出氧化物、硫化物:



Me 表示某一金属元素,用 FeCl_3 浸出时,产生的 FeCl_2 可再生循环使用。

(4) 细菌浸出

目前主要用于铜、铀、金矿的浸出,常用的细菌有氧化铁硫杆菌、氧化硫杆菌、氧化铁杆菌、氧化硫铁杆菌等。这些细菌属于自养细菌,生活在无机物中,以空气中 CO_2 、 O_2 、水中微量元素为养料,能将低价铁、硫氧化成高价以取得维持生命的能源,在此过程中细菌起催化剂作用促进了矿物的氧化。

2. 浸出液的净化和金属沉积

矿物浸出时,不可避免地有许多杂质进入溶液,其中有些杂质是有价金属,应作副产品回收;其余杂质必须清除,才能获得纯金属或纯化合物。因此要对浸出液进行净化和金属沉积。

使主体金属与杂质分离有二种方法:①使主体金属首先从溶液中析出;②让杂质先析出,金属留在溶液中。工业上常用的净化和沉积方法有:离子沉淀(水解沉淀、硫化沉淀)、置换、电沉淀、溶剂萃取、离子交换、吸附、结晶等方法。

(1)水解沉淀法

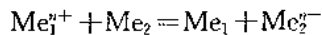
根据金属氢氧化物沉淀的 pH 值的差别来达到金属分离的目的,主要是利用水解净化来除去溶液中的铁。一般是通过控制 pH 条件和加入适当的氧化剂使溶液中的铁水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH 、 Fe_2O_3 、黄钾铁矾等沉淀除去铁。

(2)硫化沉淀法

不同金属形成硫化物的平衡 pH 值不同,通过控制 pH 值达到分离金属的目的。例如 MnS 沉淀的 $\text{pH}=3.9$, CoS 沉淀的 $\text{pH}=0.85$,控制 pH 在 $0.85\sim3.9$ 之间,可使溶液中 Co 以 CoS 沉淀,而 Mn 则留在溶液中。

(3)置换沉淀

任何金属都可以被更负电性的金属从溶液中置换出来:



在有过量置换金属存在时,反应将进行到二种金属的电化学可逆电位相等时为止。

(4)高压气体还原

用气体还原剂从净化过的金属水溶液中还原金属,这是制取高纯金属的方法之一。常用的还原气体有 H_2 、 CO 、 SO_2 等。

(5)溶剂萃取

溶剂萃取是利用有机溶剂从不相混溶的液相中把某种物质提取出来的方法,其实质是物质在水相与有机相中溶解分配的过程。溶剂萃取是净化、分离溶液中有价成分的有效方法,广泛应用于有色金属的提取分离以及化学分析和各种化学工业过程,适合于处理贫矿、复杂矿和回收废液中的有用成分。

溶剂萃取包括萃取、洗涤和反萃取等三个过程:①萃取,是将含被萃物的水溶液与有机相接触,使萃取剂与被萃物作用,生成萃合物进入有机相。萃取分层后的有机相叫萃取液,水相叫萃余液。②洗涤,是用某种水溶液与萃取液充分接触,使进入有机相中的杂质回到水相。③反萃取,用适当的水溶液与经过洗涤后的萃取液充分接触,使被萃物重新从有机相进入水相,所用水溶液叫反萃剂。

主要溶剂萃取体系有:①中性络合萃取体系,萃取剂是中性有机化合物(如 TBP、P350、MIBK 等),被萃物是中性无机盐,萃合物是中性络合物。②酸性络合萃取体系,萃取剂为有机弱酸(HA),被萃物是金属阳离子,萃取机理是阳离子交换。③碱性萃取体系,萃取剂为含 N 的有机化合物,被萃物为络阴离子,萃取剂盐的阳离子与金属络阴离子依靠静电引力结合生成缔合物被萃取。④协同萃取体系,含有二种或二种以上的萃取剂,并且金属离子的分配比显著大于每一萃取剂单独使用时的分配比之和,常用的有酸性螯合与中性络合协同萃取、中性络合二元协同萃取、二种稀释剂发生协同萃取等。

(6) 离子交换

离子交换法用于处理离子浓度小于 $10 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的稀溶液, 适于从废液中回收和浓缩有价金属、从海水中提取有价金属、制备纯水等。

离子交换过程包括吸附和解吸二阶段: (a) 吸附, 将待分离的混合溶液以一定的流速通过负载柱, 使混合金属离子吸附在负载柱中。(b) 解吸(淋洗), 用一种洗涤剂溶液通过负载柱和分离柱, 使吸附于负载柱上的各种金属离子移向分离柱并依次淋洗出来, 从淋洗出来的纯溶液中可以提取金属。

溶浸采矿和湿法冶金中主要采用人工合成的离子交换树脂, 是一种含有可交换活性基团的高分子化合物, 由高分子部分、交联剂部分和官能团三部分组成。高分子部分是离子交换树脂的主干, 有一定机械强度, 不易溶解; 交联剂部分的作用是把整个线性高分子链交联起来, 使之具有三维空间的网状结构; 官能团部分是固定在树脂上的活性基团, 在溶液中能电离, 产生游离的可交换离子与溶液中的离子进行交换。

离子交换的基本原理是: 树脂在网状结构的骨架之间有一定的孔隙(网眼), 当树脂浸入溶液中发生溶胀后, 在这些网眼间允许离子自由通过, 当其中的 H^+ 或 OH^- 离子离开网孔而溶出去时, 为保持树脂内的电中性, 其他相当电荷量的离子从溶液进入网孔, 从而发生离子交换反应。

(7) 超临界流体萃取

超临界流体是指温度和压力处于或高于临界温度和临界压力的流体, 在此状态下流体的性质介于气体与液体之间。用一种处在超临界温度和压力的流体或几种流体的混合物作萃取剂从溶液或固体中萃取某种物质的分离技术叫超临界流体萃取。这是一种新的技术, 优点是可以分离大分子量、高沸点热敏性物质, 广泛应用于食品、石油、冶金和香料等的生产中。

超临界流体萃取主要有三种工艺流程: 变压分离工艺流程、变温分离工艺流程和吸附分离工艺流程。

第五节 溶浸采矿的主要研究内容和研究方法

溶浸采矿是利用水溶液的化学反应从矿石中获取有用物质, 集采、选、冶于一体, 其过程涉及到浸出、分离、净化、沉积和电解等, 主要包括以下四个步骤: ①将矿石矿物中有用金属组分溶解转移到溶液中; ②浸出液的收集; ③从溶液中分离、富集和提纯各种有用物质; ④将有用成分以纯物质析出。上述各步骤和过程都与化学有关, 因此溶浸采矿的主要研究内容和研究方法如下:

(1) 研究溶浸采矿过程中各种化学反应过程是否可以发生、朝什么方向进行、可以达到什么极限(平衡)状态, 这些属于热力学研究的范围。目的是解决浸矿剂和溶浸液的选择、生产中的物理化学条件的选择与控制、净化的方式等;

(2) 研究化学反应的速度、影响反应速度的主要因素、反应过程的机理, 这些属于化学动力学研究范围, 目的是解决生产效率。

(3) 溶浸液在岩矿石中的流动速率和分布规律, 这些将影响浸出反应的有效进行、浸出率、溶浸范围的控制、浸出液的收集等, 上述问题属于孔隙介质流体动力学研究范畴。