



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书

SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

氨性溶液金属萃取与微观机理

SOLVENT EXTRACTION AND MICROSCOPIC MECHANISM
OF METAL IONS IN AMMONIACAL SOLUTIONS

胡久刚 陈启元 著

Hu Jiugang Chen Qiyuan



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

氨性溶液金属萃取与微观机理

SOLVENT EXTRACTION AND MICROSCOPIC MECHANISM
OF METAL IONS IN AMMONIACAL SOLUTIONS

胡久刚 陈启元 著

Hu Jiugang Chen Qiyuan



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

氨性溶液金属萃取与微观机理/胡久刚,陈启元著.

—长沙:中南大学出版社,2015.11

ISBN 978-7-5487-2065-2

I. 氨... II. ①胡... ②陈... III. 氨液-金属-溶剂萃取-研究
IV. TF804.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第296680号

氨性溶液金属萃取与微观机理

胡久刚 陈启元 著

☐责任编辑 李宗柏 史海燕

☐责任印制 易红卫

☐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:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙市宏发印刷有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 10.25 ☐字数 200千字

☐版 次 2015年11月第1版 ☐印次 2015年11月第1次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-2065-2

☐定 价 55.00元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

开发适合低品位矿、尾矿等非传统矿物的技术和工艺流程是我国有色冶金工业发展的重要方向。本书从萃取平衡和溶液结构两个方面,系统研究了氨-硫酸铵溶液中铜、镍、锌金属离子的萃取行为,分析了水和氨在萃取有机相中的分配规律,结合紫外-可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(FT-IR)和X射线近边吸收光谱(XANES)和扩展X射线精细结构光谱(EXAFS)等方法研究了水相及有机相中的物种及其微观结构对萃取过程的影响,阐明了氨性溶液中铜、镍、锌金属离子的微观萃取机理,为低品位复杂氧化矿物氨配合冶金体系的建立提供了可靠的理论依据。

作者简介

About the Author

胡久刚 男, 2012年毕业于中南大学, 获冶金物理化学专业博士学位, 毕业后留校任教, 一直从事有色金属资源化学相关的基础研究, 主要研究方向为有色金属的萃取分离、湿法冶金过程的复杂溶液结构及界面行为研究等。曾荣获2015年湖南省优秀博士学位论文。目前主持国家自然科学基金青年项目、中国博士后基金、湖南省自然科学基金各1项, 参与国家973项目1项、国家自然科学基金重点项目1项, 已在 Chemical Engineering Hydrometallurgy、Separation and Purification Technology、Journal of Physical Chemistry A 等国际权威刊物发表论文10余篇。

陈启元 中南大学教授, 博导, 973首席科学家, 长期从事物理化学和冶金物理化学领域的研究, 以资源综合利用和材料制备过程研究为特色, 将物理化学理论和方法与现代物质结构测试技术相结合, 为相应领域新工艺、新技术的形成和发展提供理论基础。在国家973项目、863项目、国家自然科学基金(重点)项目等的资助下, 在冶金和材料相关体系的热力学性质测定、冶金化学平衡、冶金过程动力学与过程强化、功能材料设计与制备、资源回收利用等基础研究领域作了大量的工作, 研究工作受到国内外同行的重视和高度评价, 在国内外权威及知名刊物上发表论文300余篇, 其中SCI和EI收录200多篇, 获得国家级、省部级科研及教学成果奖10余项, 出版专著3部。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司原总经理)

副主任

邱冠周(教授 中国工程院院士)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版广电局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

为了解决国内紧缺有色金属资源高效利用的难题,开发适合低品位矿、尾矿等非传统矿物的技术已成为我国有色冶金工业发展的重要方向。因溶剂萃取具有分离效率高、能耗低、投资少、易规模化生产等优点,使其成为处理低品位复杂矿物必不可少的金属分离富集技术。因此,从微观层次认识萃取过程的机理对改进萃取剂配方、设计萃取工艺具有重要意义。

目前,虽然复杂溶液结构的研究仍属于世界难题,随着各种先进测试技术的发展和进步,对冶金过程中的复杂溶液进行系统深入的结构研究正处于飞速发展的阶段。本书在系统阐述国内外低品位复杂矿物处理的现状和复杂溶液结构研究方法的基础上,介绍了耦合多维光谱表征手段(同步辐射X射线吸收光谱,紫外、红外和核磁等),实现湿法冶金过程中多元多相复杂溶液结构的表征,并克服了传统光谱难以研究含锌冶金溶液结构的难题,揭示了金属离子萃取过程氨性溶液中的优势组元行为和微观结构分布规律,揭示了有机相中水和氨分子的共萃机制,构建了金属离子的萃取分离行为与两相中各组元间的微观联系,从分子层次阐明了氨性溶液中铜、镍、锌萃取过程的微观机理,为开发低品位氧化矿的清洁高效提取工艺提供了理论基础,促进了现代测试技术在传统冶金学科中的应用。本书可供高等院校化工、环境、冶金等专业师生参考,也可供从事分离过程研究、开发和设计的工程技术人员参考。

本书全文由胡久刚撰写,陈启元审阅定稿。本书的主要内容是胡久刚攻读博士学位期间的研究工作和公开发表的研究成果;一般性参考资料主要为近10年来国内外关于溶剂萃取和溶液结

构研究的相关文献，作者在此向被引用著作和文献资料的作者致以衷心的感谢。本书的研究工作一直得到国家自然科学基金重点项目和国家 973 项目的支持。

本书仅以氨性溶液金属萃取过程的微观机理研究入手，抛砖引玉，旨在进行更广泛深入的交流、探讨和合作，以促进该领域的不断发展。由于作者水平和研究实践的限制，书中不足之处恳请各位同行、专家及读者的赐教和斧正。

作 者

2015 年 9 月

目录

Contents

第1章 绪 论	1
1.1 引 言	1
1.2 铜镍锌资源利用现状和发展趋势	1
1.2.1 传统矿物资源	1
1.2.2 非传统矿物资源	2
1.3 复杂矿物湿法提取技术的发展现状	3
1.3.1 酸法提取技术	3
1.3.2 氨法提取技术	4
1.3.3 微生物提取技术	5
1.3.4 溶液分离富集技术	6
1.4 氨性溶液铜镍锌萃取研究现状	7
1.4.1 铜的萃取	8
1.4.2 镍的萃取	9
1.4.3 锌的萃取	10
1.5 氨性溶液萃取过程中需注意的问题	11
1.5.1 氨和水的共萃	11
1.5.2 萃取剂流失与变质	12
1.5.3 氨性溶液萃取过程的复杂性	12
1.6 溶液结构研究方法在萃取化学中的应用现状	13
1.6.1 电子光谱法	13
1.6.2 分子振动光谱法	13
1.6.3 核磁共振谱法	14
1.6.4 X射线吸收光谱	15
1.6.5 量子化学计算方法	15
1.7 当前需要研究的内容	16

第2章 萃取过程分析表征方法	18
2.1 萃取剂合成及表征	18
2.1.1 萃取剂合成	18
2.1.2 萃取剂结构表征	19
2.2 金属离子萃取平衡实验	22
2.2.1 两相溶液的配制	22
2.2.2 金属离子萃取实验	22
2.3 氨和水萃取平衡实验	23
2.4 分析测试方法	23
2.4.1 溶液中金属离子浓度测定	23
2.4.2 pH 测定	23
2.4.3 有机相中水的测定	23
2.4.4 有机相中氨的测定	24
2.4.5 紫外-可见光谱(UV-Vis)测定	24
2.4.6 红外光谱(IR)测定	24
2.4.7 元素分析	24
2.4.8 气质联用(GC-MS)测定	25
2.4.9 核磁共振谱(NMR)测定	25
2.4.10 X射线吸收光谱(XAS)测定	25
2.4.11 X射线吸收光谱数据处理	25
第3章 铜的萃取行为及微观机理	28
3.1 引言	28
3.2 铜离子萃取研究方法	29
3.2.1 萃取平衡	29
3.2.2 分析测试方法	29
3.2.3 量子化学计算	29
3.3 氨性溶液中铜离子的萃取行为	29
3.3.1 水相 pH 的影响	29
3.3.2 萃取剂浓度的影响	30
3.3.3 离子强度和氨浓度的影响	33
3.4 水和氨的萃取行为	33
3.4.1 水的萃取行为	33

3.4.2 氨的萃取行为	35
3.5 萃合物微观结构分析	36
3.5.1 紫外-可见吸收光谱	36
3.5.2 红外光谱分析	38
3.5.3 有机相的 X 射线吸收光谱	38
3.6 水相中铜离子物种及其结构研究	42
3.6.1 水相中铜离子物种分布	42
3.6.2 水相中铜离子物种的 UV-Vis 光谱	44
3.6.3 水相中铜离子物种的 XANES 光谱	44
3.6.4 XANES 光谱的 PCA 和 LCF 分析	46
3.6.5 EXAFS 光谱分析	49
3.6.6 水相中铜氨物种的量子化学计算	51
3.7 氨性溶液中铜离子萃取机理分析	53
3.8 本章小结	54
第 4 章 镍的萃取行为及微观机理	55
4.1 引 言	55
4.2 镍离子的萃取研究方法	56
4.2.1 萃取平衡	56
4.2.2 镍萃合物的合成	56
4.2.3 分析方法	56
4.2.4 量子化学计算	56
4.3 氨性溶液中镍的萃取行为	57
4.3.1 水相 pH 的影响	57
4.3.2 萃取剂浓度的影响	59
4.3.3 离子强度和氨浓度的影响	59
4.4 水和氨的萃取行为	60
4.4.1 水的萃取行为	60
4.4.2 氨的萃取行为	62
4.5 萃合物微观结构分析	63
4.5.1 镍萃合物的组成	63
4.5.2 镍萃合物的 NMR 谱	64
4.5.3 紫外-可见吸收光谱	64
4.5.4 红外光谱分析	65

4.5.5 有机相的 X 射线吸收光谱	67
4.6 水相中镍离子物种及其结构研究	72
4.6.1 水相中镍离子物种分布	72
4.6.2 水相中镍氨配离子的 UV - Vis 光谱	73
4.6.3 水相中镍氨配离子的 XANES 光谱	74
4.6.4 EXAFS 光谱分析	74
4.6.5 镍氨配离子的量子化学计算	75
4.7 氨性溶液中镍离子的萃取机理分析	78
4.8 本章小结	78
第 5 章 锌的萃取行为及微观机理	80
5.1 引言	80
5.2 锌离子的萃取研究方法	81
5.2.1 萃取平衡	81
5.2.2 分析方法	81
5.2.3 量子化学计算	81
5.3 氨性溶液中锌离子的萃取行为	81
5.3.1 水相 pH 的影响	82
5.3.2 萃取剂浓度的影响	82
5.3.3 离子强度和氨浓度对锌离子萃取的影响	83
5.4 水和氨的萃取行为	85
5.4.1 水的萃取行为	86
5.4.2 氨的萃取行为	86
5.5 萃合物微观结构分析	87
5.5.1 紫外 - 可见吸收光谱	88
5.5.2 红外光谱分析	89
5.5.3 萃取有机相的 X 射线吸收光谱	90
5.6 水相中锌离子物种及其结构研究	92
5.6.1 水相中锌离子物种分布	92
5.6.2 水相中锌离子物种的 XANES 光谱	93
5.6.3 XANES 光谱的 PCA 和 LCF 分析	94
5.6.4 EXAFS 光谱分析	97
5.6.5 锌离子物种的量子化学计算	98
5.7 氨性溶液中锌离子萃取机理分析	99

5.8 本章小结	100
第6章 锌萃取过程中的溶剂效应和协同效应	102
6.1 引 言	102
6.2 锌离子萃取研究方法	103
6.2.1 萃取平衡	103
6.2.2 分析方法	104
6.3 氨性溶液中锌萃取过程的溶剂效应	104
6.3.1 水相 pH 的影响	104
6.3.2 萃取剂浓度的影响	105
6.3.3 氨浓度的影响	105
6.3.4 水和氨的萃取行为	107
6.3.5 有机相 IR 光谱分析	107
6.3.6 有机相 X 射线吸收光谱分析	109
6.4 氨性溶液中锌萃取过程的协同萃取效应	111
6.4.1 水相 pH 的影响	111
6.4.2 协萃剂浓度的影响	113
6.4.3 氨浓度的影响	113
6.4.4 水和氨的萃取行为	114
6.4.5 有机相 IR 光谱分析	115
6.4.6 有机相 X 射线吸收光谱分析	116
6.5 氨性溶液中离子液体萃取体系萃锌研究	119
6.5.1 水相 pH 的影响	119
6.5.2 萃取剂浓度的影响	120
6.5.3 总氨浓度的影响	121
6.5.4 有机相 IR 光谱分析	121
6.5.5 有机相 X 射线吸收光谱分析	123
6.5.6 萃取有机相的循环再生	125
6.6 本章小结	126
参考文献	128

第1章 绪论

1.1 引言

铜、镍、锌金属是我国国民经济发展的基础原料,是国防建设的关键材料,是新世纪高新技术发展的支撑材料,在国民经济与国防建设中具有极其重要的作用^[1]。近年来,我国铜、镍、锌矿产资源开发及其冶金工业的发展已取得了举世瞩目的成就,铜、镍、锌金属消费量连续十年位居世界第一,2010年消费量分别为680万t、50.5万t和504万t,其中净进口量分别为646.8万t、20万t、43.5万t,资源自给率仅17%、16.5%和70.6%^[2]。虽然我国矿产资源总量丰富,但已探明的矿产资源贫矿多、富矿少,属于矿产资源相对不足的国家。而且,传统矿物资源开采难度日益加大、矿物品位日益降低、资源逐渐枯竭,使我国战略性有色金属资源自给率逐年下降,进口依赖性大幅度增加,供需矛盾日益突出^[3,4]。我国目前以及今后较长时间内仍处于工业化快速发展时期,国家对矿产资源的大量需求使我国铜、镍、锌资源供需态势将更加严峻,这必将给国民经济的健康发展带来极大风险。因此,为保障我国经济的可持续发展和国家安全,立足于解决国内紧缺战略有色金属矿产资源高效利用的难题,开发适合低品位贫矿、尾矿和复杂矿等矿物的提取技术和工艺流程已成为我国有色冶金工业发展的重要方向^[5~7]。

1.2 铜镍锌资源利用现状和发展趋势

1.2.1 传统矿物资源

在近现代冶金工业中,铜、镍、锌等有色金属的传统冶炼技术主要用于处理高品位硫化矿或氧化矿资源。在铜矿物原料中,主要是斑岩型铜(钼)矿床和铜砂页岩矿床,分别占世界铜储量的62%和23%。尽管我国铜储量居世界第七位,但从总体上讲我国铜资源依然十分贫乏,尤其是缺乏富铜矿。我国的铜矿以硫化矿和混合矿为主,主要特点是中小型矿床多,大型、超大型矿床少,导致开采规模普遍偏小,其中大型铜矿床仅占2.7%,只有西藏玉龙铜矿和江西德兴铜矿等少