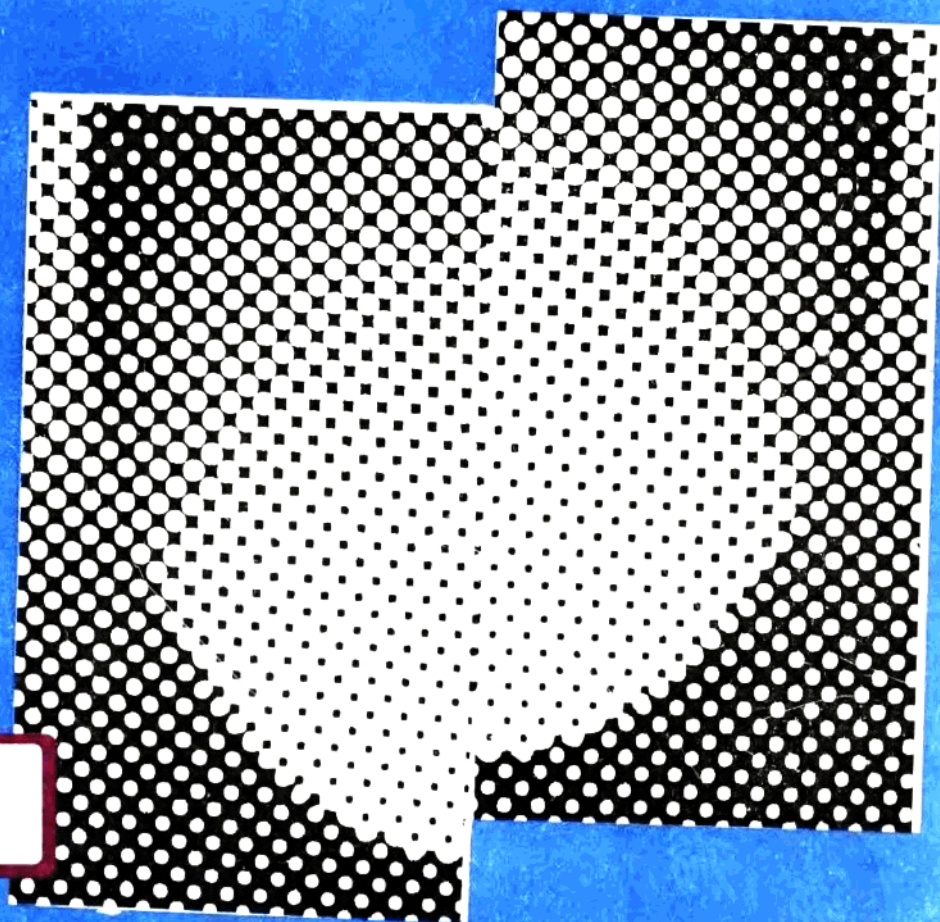


溶浸采矿

● 邹佩麟 王惠英 编

● 中南工业大学出版社



3.38

溶 浸 采 矿

邹佩麟 王惠英 编

责任编辑：王锡范

插图责任编辑：刘楷英

*

中南工业大学出版社 出版 发 行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖 南 省 新 华 书 店 经 销

*

开本：787×1092 1/16 印张：11.25 字数：285 千字

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数：0001—1500

*

ISBN 7-81020-304-5/TD·018

定价：2.25 元

前 言

溶浸、水溶、热熔采矿，是根据某些矿物的物理化学特性，将工作剂注入矿堆（层），通过化学浸出、质量传递、热力和水动力等作用，将地表矿石或地下矿床的某些矿物，从固态转化为溶液、熔融液等流动状态，然后回收，以达到开采目的的采矿方法。与常规采矿方法比较，有许多特点和优点，不仅将采、选、冶融为一体，能有效地回收常规方法难以回收的难采矿体、难处理矿石、低品位表外矿乃至废石中的有用成分，而且能较好地控制对环境的污染。无论在资源利用、经济效益和社会效果方面，都产生积极的影响，被视为采矿业的异军突起，已被国内外高度重视。特别近期发展迅速，产量所占比例与日俱增，成为采矿业的重要组成部分。

为了适应露天开采专业和采矿工程专业教学、设计和科研工作的需要，已将本课程列入教学计划，并成为硕士研究生的选修内容，于1987年编写了《特殊采矿法》讲义。经几年来的教学使用，在此基础上，结合近年来国内外溶浸采矿的发展情况，作了较大的修改补充，编成此书，并定名为《溶浸采矿》。

限于编者水平，书中错误难免，敬请读者批评指正。

编 者

1990. 1

目 录

第一篇 溶浸采矿法.....	(1)
第一章 溶浸采矿的基本概念.....	(1)
第一节 溶浸采矿的实质和意义.....	(1)
第二节 溶浸采矿的发展概况.....	(3)
第二章 溶浸机理.....	(5)
第一节 浸出过程机理.....	(5)
第二节 提取过程机理.....	(10)
第三节 微生物在溶浸采矿中的应用.....	(17)
第三章 废石堆浸法.....	(22)
第一节 概述.....	(22)
第二节 废石堆设置.....	(23)
第三节 浸出作业.....	(25)
第四节 金属回收.....	(29)
第五节 细菌培养.....	(32)
第六节 环境保护.....	(33)
第七节 举例.....	(33)
第四章 矿石堆浸法.....	(35)
第一节 矿石堆浸的可行性试验.....	(36)
第二节 浸垫建造.....	(42)
第三节 矿石筑堆.....	(44)
第四节 浸出作业及环境保护.....	(47)
第五节 金属回收.....	(53)
第六节 制团预处理.....	(58)
第七节 举例.....	(62)
第五章 地浸法.....	(69)
第一节 概述.....	(69)
第二节 矿床原地浸出条件评价与试验.....	(70)
第三节 原地浸出法的工艺技术.....	(81)
第四节 就地浸出法.....	(89)
第二篇 盐类矿床钻孔水溶采矿法.....	(95)
第六章 盐类矿床的基本特征.....	(95)
第一节 盐类矿床的矿物成分及其特点.....	(95)
第二节 盐类矿床的形成条件.....	(96)
第三节 盐类矿床的分类及其地质特征.....	(98)

第七章 钻孔水溶法溶解过程机理及矿床开拓.....	(100)
第一节 盐类矿物的溶解过程机理.....	(100)
第二节 钻孔水溶法的矿床开拓.....	(102)
第八章 单井系统的溶解采矿工艺.....	(107)
第一节 单井对流法.....	(107)
第二节 油(气)垫单井对流法.....	(114)
第三节 举例.....	(120)
第九章 水力压裂法.....	(128)
第一节 概述.....	(128)
第二节 压裂盐井结构和采卤.....	(131)
第三节 吴城天然碱矿水力压裂法生产实例.....	(137)
第三篇 钻孔热熔采矿法.....	(144)
第十章 自然硫矿床钻孔热溶法开采.....	(144)
第一节 概述.....	(144)
第二节 钻孔热熔法的开采系统.....	(148)
第三节 钻孔热熔法的采硫工艺.....	(158)
第四节 泰安自然硫矿床采用钻孔热熔法试采概况.....	(165)

第一篇 溶浸采矿法

第一章 溶浸采矿的基本概念

第一节 溶浸采矿的实质和意义

溶浸采矿是建立在化学反应和物理化学作用的基础上,利用某些化学溶剂,有时还借助于微生物的催化作用,以溶解、浸出和回收矿床或矿石中有用成分的新型采矿方法,如图1-1所示为铜的硫化矿石堆浸工艺流程图。它与常规的开采方法有很大的差别,是一种将采矿——选矿——冶金融为一体,直接从矿石中提取金属的化学采矿工艺,故又称为化学采矿、细菌采矿。苏联一些学者认为,这种采矿工艺是在地质学、水文地质学、地球化学和化学工艺的科学基础上形成的,故又将它称之为地球工艺采矿法。

溶浸采矿根据被溶浸矿石的物理化学性质、矿石粒级组成,矿石的金属含量及溶浸物料的赋存条件等的不同,可作如下分类:

1. 堆浸法

- 1) 废石堆浸法
- 2) 矿石堆浸法

2. 地浸法

- 1) 不经预先破碎的原地浸出法
- 2) 预先破碎的就地浸出法

与常规的开采方法比较,溶浸采矿法具有如下的优点:

- 1) 基建费用少,设备简单,成本较低,建矿速度快,容易实现自动化,
- 2) 能源消耗量较低,
- 3) 劳动条件好,作业安全,
- 4) 对环境污染较少,

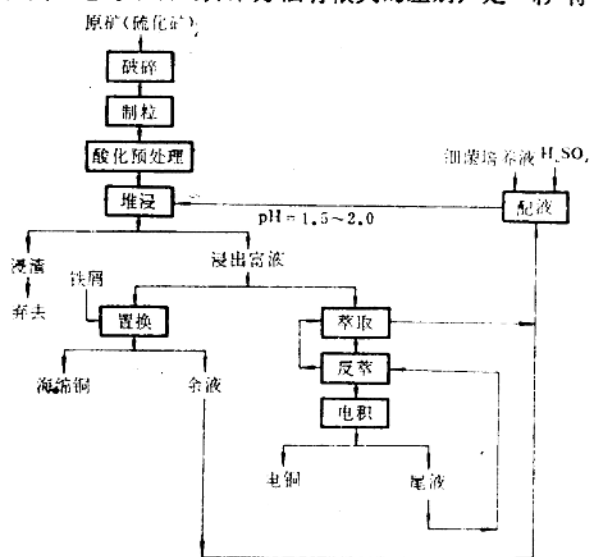


图 1-1 铜的硫化矿石堆浸工艺流程

5) 能较充分回收利用矿产资源;

6) 地浸法还突破了采、选、冶的界线, 从地下采出的不再是矿石, 而是直接提取金属, 从根本上改革了地下采矿工艺。

溶浸采矿的主要缺点是浸出过程慢, 生产周期长, 而且适用条件苛刻。

众所周知, 随着现代科学技术的发展和需要, 投入生产的金属种类越来越多。截至目前为止, 元素周期表中的88种金属元素, 除16种人造金属元素外, 存在于自然资源中的72种金属元素, 均已在工业上生产, 而且它们的需要量以惊人的速度在发展着。例如近百年来, 铜、铁、镍、锰等普通金属的年产量增加了60—130倍, 钼、铝、钨、钾增加了成千上万倍, 至于铀、钛、锆、钨及稀土金属等新金属的产量就增长得更快了。表1-1为1981—1985年及1951—1955年世界主要矿产品金属含量平均产量对比表。

30年来世界主要矿产品金属含量平均产量对比表

表1-1

矿产品	1981—1985年 平均产量(t)	1951—1955年 平均产量(t)	30年来 增长倍数	矿产品	1981—1985年 平均产量(t)	1951—1955年 平均产量(t)	30年来 增长倍数
金	1380.4	1076.1	1.28	锰	832.9×10^4	360×10^4	2.31
银	12012.0	6692.7	1.79	镍	70.79×10^4	20.05×10^4	3.53
铂族金属	313.9	27.06	7.89	铬	272.9×10^4	108.6×10^4	2.51
铜	796.7×10^4	281.2×10^4	2.83	钴	28310	11249	2.53
铝	334.5×10^4	196.9×10^4	1.70	钨	44660	32030	1.39
锌	626.6×10^4	268.5×10^4	2.33	钼	91120	28120	3.24
锡	22.24×10^4	19.02×10^4	1.17	钒	32083	3470	9.22
汞	6616	5723	1.16	钛	285×10^4	110.4×10^4	2.59
铌	53255	49896	1.07	铍	3957	1905	2.08
菱镁矿	1456.2×10^4	401×10^4	3.63	锂	2277		
铝土矿	8004.7×10^4	1465.9×10^4	5.46	稀土金属	39700		
铁	51150×10^4	17710×10^4	2.89	铀(U_3O_8)	57810		

正因为矿石的需求量激增, 富矿、开采条件好的矿床大都被开采完毕或所剩无几, 使开采矿石品位大幅度下降, 如表1-2就是我国几种有色金属矿石建国初期及80年代初开采品位对比值。因此要获得1t金属含量所需采出的矿石量急剧增加。据近年来的统计, 我国有色金属矿山每获得1t有色金属含量所要采出的矿石量如表1-3所示。长此下去, 不仅矿石开采成本急剧上升, 而且很难满足市场对矿产品的需求量。溶浸采矿由于能够较好地回收常规开采方法不能回收的低品位矿石、难采矿体、常规选矿方法难以分选的矿石以及被公认为废石中的有用成分, 拓宽了地下矿产资源的利用范围, 增加了工业矿石储量, 为满足世界对矿石产品日益增长的需要开辟了新的途径。目前溶浸采矿对低品位铜、铀、金、银等矿石中的金属回

几种有色金属矿石平均开采
品位对比

表1-2

矿种	1951年平均品位	1982年平均品位
铜	1.80%	0.76%
锡	1.68%	0.20%
钨	3.00%	0.25%

获得1t有色金属含量需要采出
的矿石量

表1-3

矿种	1t金属含量的采矿量(t)
钼	1300
汞	614
锡	600
钨	300
镍	227
铜	150
铅锌	66
铌	40
铝	4—6

收已有丰富的经验，为国内外广泛应用；而且通过实验室或小规模工业试验证明，溶浸采矿可以回收相当多种类的有色金属、稀有金属、黑色金属及一些化工原料矿物，如锌、镍、铋、砷、铅、锡、钼、铟、镓、铊、锗、钴、铈、钛、碲、铁、锰、磷等等。因此，溶浸采矿有其十分广阔的发展前景。

第二节 溶浸采矿的发展概况

从含硫酸铜的矿坑水中提取铜金属，是我国首创，被称为胆铜法或胆水浸铜。其方法是将铁置于胆矾（硫酸铜）溶液中，使铜离子被铁所置换而成单质铜，然后收集起来精炼，最后得到铜料，由于硫酸铜溶液碧绿如胆汁而得名。

公元前二世纪，我们的祖先就记载了铁自硫酸铜溶液中置换铜的化学作用。可以推断，我国至少从西汉开始就用铁置换回收铜。西汉《淮南万毕术》记载了“曾青（硫酸铜）得铁则化为铜”。其后的《神农本草经》也说“石胆……能化铁为铜”，《抱朴子》则称“以曾青涂铁，铁赤，色如铜”，具体描述了铁与铜盐的金属置换作用。大概到了唐末、五代（公元900年前后），胆铜法已有了相当的发展，作为大规模提取纯铜的生产工艺技术已趋完善。由于其操作简单，在常温下即可提取铜金属，燃料节省，成本低廉，到宋代已成为发展铜业的重要手段之一。宋哲宗时（公元1086—1098年），张潜撰写的《浸铜要略》和沈括的《梦溪笔谈》，对胆铜法的操作技术作了详细的记述。据《宋会要辑稿》记载，北宋时用胆水浸铜的地区已有11处，产量最高的岑水场，年产铜达百万斤。李心传《建炎以来朝野杂记》中称，大观年间（公元1107—1110年）岁收铜660万斤，其中胆铜百多万斤，约占总产量的15%—20%。南宋时期，铜的来源主要靠江南地区，胆铜所占比重高达85%，生产规模多达77处沟槽，取铜1斤耗铁2斤4两。元朝对胆铜法产铜仍较重视，元末明初的危素为《浸铜要略》撰写的《浸铜要略序》时称，胆铜法有“用费少而收功博”的经济价值。到了明朝，今安徽和江西等地的胆铜法仍被继续沿用。清朝初年，朝廷戒于前代矿工起义，严厉禁止或限制民间开矿。进入18世纪中叶（乾隆年间）长期居世界领先地位的我国矿冶业开始落后于西方国家，胆铜法也逐渐衰落和绝迹达200年。直到60年代，溶浸采矿才重新回到它的故乡，在安徽省铜陵的松树山铜矿进行地下开采残留矿石的溶浸。继而在柏坊铜矿、德兴铜矿、永平铜矿及一些铀矿、金矿、银矿、锰矿等进行废石堆浸、矿石堆浸的试验和生产，而且在70年代试验成功了铀矿原地浸出法并已顺利地投入正常生产，获得相当优异的技术经济指标，使矿山生产工厂化、化学化、自动化成为现实。为了满足社会主义建设的需要，溶浸采矿现在在我国正以稳健的步伐在迅速地发展。

国外应用溶浸采矿技术于工业生产，较我国晚得多。直到16世纪，匈牙利人才知道从矿坑水中提取铜。公元1556年G·Agricola撰写的《关于冶金学》才始见有关浸铜和置换的内容；公元1670年西班牙人在奥延托矿获得从酸性矿坑水回收铜的特许权，公元1725年在该矿首先实行了铜矿石堆浸，成为西欧溶浸采矿的创举。美国溶浸采矿的历史更短，于1880年才开始在蒙大拿州波约特铜矿的矿坑水中提取海绵铜。但其资源条件非常有利于溶浸，发展速度很快。到本世纪60年代以后，其西南部各大型斑岩铜矿均相继采用了废石堆浸回收废石堆内的铜金属，规模最大的肯尼科特公司的宾厄姆—肯尼恩露天铜矿，用堆浸法处理的废石达40亿吨。到80年代美国用溶浸法生产铜的矿山，其产量占全美国铜产量的15%—20%，。目

前资本主义国家采用溶浸法生产的铜金属，占总产量的18%—22%，溶浸法生产的铀金属占总产量的20%。

1947年后，溶浸采矿理论有了新的突破。在矿坑水中分离出氧化铁硫杆菌，并证实了微生物在矿石浸出过程中的生物化学作用，进而促进了溶浸采矿的进一步发展。70年代初，溶浸采矿由传统的堆浸发展到原地浸出，成为地下采矿的一个根本性改革，使常规开采方法无法开采或得不偿失的矿产资源得以开发利用。

目前，溶浸采矿已为世界各国所重视，大力发展堆浸及地浸，以生产铜、铀、金等金属，并加紧研究对其他有用矿物的浸出。现在无论是主观条件或客观条件，都在促使溶浸采矿的进一步发展，因此，溶浸采矿必将会得到更大的发展和完善。

1) 溶浸采矿工艺技术经过多年的实践，不断改革，不断完善。例如细菌培养和细菌制备，布液和集液，溶浸液浓度调节，流程设施的改进和输液管道的防腐蚀，防止渗漏的措施，浸出与提取工艺的改进等等，都已积累了丰富的经验。

2) 已经将多种学科紧密结合，使溶浸采矿生机勃勃。例如离子交换、溶剂萃取、活性炭吸附与解吸等湿法冶金最新成就的应用；石油钻井技术的移植；高压水、核装置爆破技术的应用；以及地质学、矿床学、水文地质学、近代爆破工艺学、采油工艺学、湿法冶金学、采矿学的互相渗透影响，使溶浸采矿的许多技术难题能迎刃而解。

3) 随着溶浸采矿工业的发展，加强了溶浸采矿的理论研究，揭示了溶浸采矿是一门新兴的边缘学科，不是传统采矿工艺所能内含的工业和学科，必须进一步发展和完善。

4) 经济和社会原因，正在加速溶浸采矿的发展和完善。例如为了满足社会对矿产品日益增长的需要，要求更充分地开发利用矿产资源，各国环境保护立法日趋严格，对地形、地貌、森林、水土、空气、水源及生态系统等方面提出了明确的要求和严格的标准，对常规开采方法提出了严格的限制，都要求采矿工业寻求新的发展途径，因而从客观上迫使溶浸采矿的发展和完善。

第二章 溶浸机理

第一节 浸出过程机理

一、溶解作用的化学

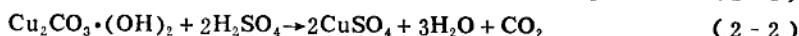
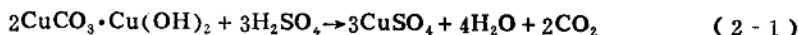
有些金属在矿床里是以硫化物形式存在的，或者伴生黄铁矿等含硫物质。它们与溶解了氧气的水或潮湿空气相接触，就会慢慢地氧化成水溶性的金属硫酸盐、硫酸和硫酸铁，而后两者又是溶解金属矿物的良好溶剂。这样，在地下矿床里就天然地进行着矿石的浸取过程。其中生活在地下水的某些微生物对金属矿物的溶解起着催化作用，更加速了天然的地下浸取过程，使金属矿物进入地下水中，形成金属的硫酸盐溶液。

由于被溶浸的矿石及其中有用矿物成分的物理化学性质不同，适用的溶浸剂及其化学反应各有区别。以铜矿石为例，主要有铜的氧化矿物（即非硫化物，包括碳酸铜类、氧化铜类、自然铜及硅酸铜类矿物）和铜的硫化物两大类，如表 2-1 所示。它们的溶解性质各不相同，适用的溶浸剂也各异。

1. 铜的氧化矿物的溶解

1) 碳酸铜类

蓝铜矿 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和孔雀石 $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ 这两种碳酸铜类矿物，常见于硫化矿体上部的氧化带或复盖层里，它们易溶于稀硫酸，并产生 CO_2 ，其溶解化学反应如式 (2-1) 和式 (2-2)：

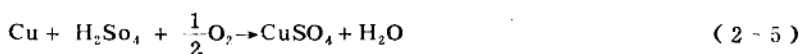
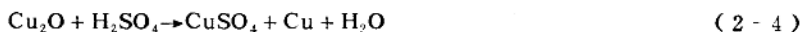


碳酸铜类矿石的天然 pH 值约为 8，为了进行溶解，必须把 pH 值降到 2 以下。反应速度同酸度和矿物颗粒有关，而且还受酸向矿物表面扩散或 CO_2 的迁移所限制。在室温下的反应是迅速的。

2) 氧化铜类

黑铜矿 $[\text{CuO}]$ 易溶于稀硫酸，如反应式 (2-3)，但赤铜矿 $[\text{Cu}_2\text{O}]$ 则比较难溶解，其反应式如 (2-4) 及 (2-5)：

主要的铜矿物		表 2-1
铜矿物分类	主要矿物名称	
一、铜的氧化矿物		
1. 碳酸铜类	孔雀石	$[\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_2]$
	蓝铜矿	$[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$
2. 氧化铜类	黑铜矿	$[\text{CuO}]$
	赤铜矿	$[\text{Cu}_2\text{O}]$
	水胆矾	$[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$
3. 硅酸铜类	硅孔雀石	$[\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
	透视石	$[\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$
4. 自然铜	铜蓝	$[\text{CuS}]$
二、铜的硫化矿物	黄铜矿	$[\text{CuFeS}_2]$
	辉铜矿	$[\text{Cu}_2\text{S}]$
	斑铜矿	$[\text{Cu}_5\text{FeS}_4]$
	硫砷铜矿	$[\text{Cu}_3\text{AsS}_4]$
	方黄铜矿	$[\text{CuFe}_2\text{S}_3]$



第一阶段(2-4式), 赤铜矿里一半的铜容易溶解, 另一半则形成元素铜。这个元素铜必须先氧化才能溶解(或同时发生氧化和溶解)。氧化可以靠溶解于水中的氧缓慢地进行(如式2-5), 或者靠三价铁盐以下列化学反应式迅速地进行:



总的反应速度决定于粒度和药剂浓度, 但在室温下的反应是相当快的。

3) 硅酸铜类

硅孔雀石 $[\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 在稀硫酸里很短时间可以溶解得相当好, 如式(2-7), 透视石 $[\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 也以同样方式溶解, 但速度较慢。



硅酸铜类矿石溶解时, 释放出游离二氧化硅, 它往往呈胶状, 有阻碍反应进行的趋向。而且可能有一部分进入溶液重新沉淀, 造成不良影响。其反应速度取决于矿物粒度和酸浓度。硅孔雀石在室温下的溶解速度是相当快的。

4) 金属铜

金属铜在开采前就可能存在(可呈大颗粒), 也可在其他矿物溶解过程中形成, 如式(2-4)和式(2-12)所示。它在充气酸液中的溶解如式(2-5)的反应是缓慢的; 而在硫酸铁溶液中溶解如式(2-6)所示, 则能获得高速度。

2. 铜的硫化矿物的溶解

铜的硫化矿物在酸性氧化条件下溶于水溶液, 但一般较氧化矿物的溶解速度缓慢, 并且不同硫化物之间的溶解速度和对各种溶液的反应有很大差别。它们的溶解化学反应是放热反应, 能为浸出提供有用热量。

硫化矿物可分为两类。一类有足够的硫, 能在溶液中形成硫酸盐, 如铜蓝 $[\text{CuS}]$ 和黄铜矿 $[\text{CuFeS}_2]$ 。它们对氧化虽有一定的抗力, 但只要有氧化剂(氧、硫酸、硫酸铁和细菌), 就可以形成可溶性产物。另一类必须从外界取得一部分硫才能在溶液中形成硫酸盐, 如辉铜矿 $[\text{Cu}_2\text{S}]$ 和斑铜矿 $[\text{Cu}_5\text{FeS}_4]$ 。它们除了需要氧化剂外, 还需要在溶液里有游离酸才能溶解。

1) 氧的氧化作用

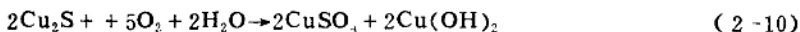
上述几种硫化物都能和氧起反应, 其反应方程式列举如下:

(1) 铜蓝 $[\text{CuS}]$ 和黄铜矿 $[\text{CuFeS}_2]$ 可认为是按式(2-8)和式(2-9)被氧化的:



就是说, 主要反应产物是水溶性的, 但式(2-9)所产生的硫酸亚铁有可能进一步被氧化和水解。

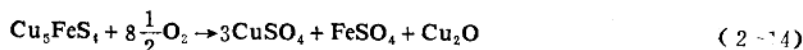
(2) 辉铜矿 $[\text{Cu}_2\text{S}]$ 的反应比较复杂, 如下式:





这些反应式表明, 主要反应产物中, 一部分铜是水溶性的, 如 CuSO_4 , 而另一部分是不溶性的, 如 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuS 、 Cu 和 Cu_2O 。这些不溶性产物要进一步氧化, 或需要酸, 或二者都需要, 才能按式 (2-1)、(2-4)、(2-5) 或 (2-8) 使它们溶解。

(3) 斑铜矿 $[\text{Cu}_5\text{FeS}_4]$ 的氧化也比较复杂, 它按下式进行:

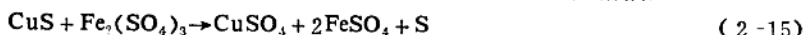


即形成水溶性的硫酸铜和硫酸亚铁的同时, 还产生 Cu_2O 。

2) 硫酸铁的氧化作用

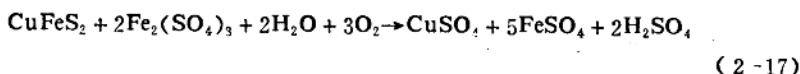
在硫化铜矿的浸出过程中, 通常都使用硫酸铁。因为它在室温下比氧更容易侵蚀硫化铜矿物, 而且能在硫化铜矿物的浸取过程中获得, 无需另行购买。

(1) 铜蓝和黄铜矿分别按式 (2-15) 和式 (2-16) 溶于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液:

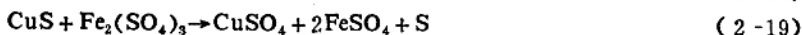
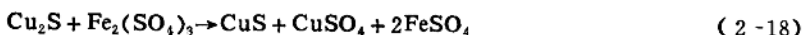


在反应过程中, 产生硫酸铜和硫酸亚铁的同时, 还产生硫。

硫酸铁和氧联合进行氧化作用, 被认为是按下式进行的:

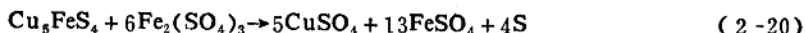


(2) 辉铜矿按式 (2-18) 和 (2-19) 分两段进行反应:



反应式 (2-19) 和反应式 (2-15) 相同, 但它们的反应速度各异, 且式 (2-19) 的反应速度较式 (2-15) 要快, 其原因是从 Cu_2S 中的铜扩散出去以后留下的 CuS 的结构, 与天然的 CuS 的结构不一样所致。

(3) 斑铜矿的溶解比较复杂, 产生硫酸铜、硫酸亚铁和元素硫, 如式 (2-20) 所示。由于有那么多分子参加反应, 显然是分阶段进行的。



3) 细菌的氧化作用

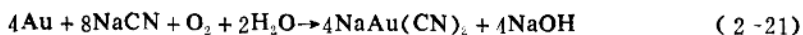
细菌对硫化矿物的氧化作用, 在矿石溶浸过程中的作用是很重要的。其氧化作用机理有直接作用说和间接作用说之分, 详见本章第三节。

3. 矿石中金、银的溶解

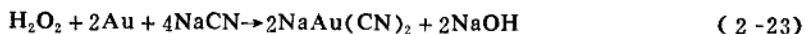
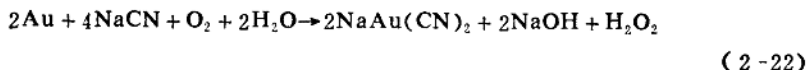
含金、银的矿石, 普遍用氰化物溶液来溶解, 其机理与常规氰化提金过程的机理基本相同。

自1887年开始用氰化法提金以来, 一直是世界上主要的提金方法。以往曾提出过许多理论解释氰化溶液中金、银的溶解机理, 其中埃尔斯纳的氧论和波特兰德的过氧化氢论已被热力学计算所证明是正确的。

埃尔斯纳氧论认为, 金、银在氰化物溶液中溶解时氧是必不可少的, 其化学反应式如下:



波特兰德过氧化氢论认为, 金、银在氰化物溶液中的溶解分两步进行, 其化学反应式如下:



其中过氧化氢是中间产物。上述两步的总反应式便是埃尔斯纳反应式。实质上金在氰化物溶液中的溶解类似于金属的腐蚀过程, 溶液中的氧被还原为过氧化氢和羟基离子, 金失去一个电子与氰根离子络合成金氰络离子进入溶液中, 即

阴极反应为:



阳极反应为:



上述反应式恰恰是波特兰德反应式的分步进行。

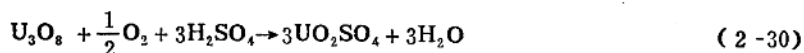
4. 铀矿石的溶解

主要的铀矿石有沥青铀矿 $[\text{UO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{O}_2]$ 、铀石 $[\text{U}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_x]$ 、钙钛铀矿 $[\text{U}_2(\text{TiCa})_2\text{O}_6(\text{OH})]$ 、钙铀云母 $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 、铜铀云母 $[\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 、铝铀云母 $[\text{HAl}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}]$ 、钾钒铀矿 $[\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、钒钙铀矿 $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{UO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 等, 并可分为次生六价铀氧化矿物和原生四价铀化合物两大类。

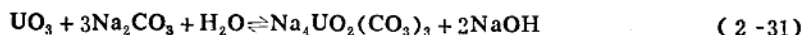
次生六价铀氧化矿物易溶于酸性或碱性介质, 而原生四价化合物则必须先氧化成六价, 始能溶解于酸或碱中。常用的氧化剂有氧、过氧化氢、氯酸钠、软锰矿、高锰酸钾、硼酸及 Fe^{3+} 离子等。

铀矿的浸出, 视矿石的矿物组成和脉石性质不同, 选用酸浸或碱浸。由于酸浸流程简便, 成本较低, 故获得广泛应用; 但若脉石中含有较多的碳酸盐或其他碱性成分, 采用酸浸将使酸耗过高时, 则只能采用碱浸法。

酸浸时, 四价铀被氧化成六价铀后, 与硫酸反应生成可溶性硫酸铀酰并进入浸出液:



碱浸的反应式则为



为了使反应式(2-31)的反应继续向右顺利进行, 必须加入碳酸氢钠中和氢氧离子, 并用氧作氧化剂。

二、浸出过程

浸出的目的,是利用化学溶剂,有选择性地溶解与浸出矿石或废石中的有用成分,并借助于溶液的流动,使反应生成物离开反应区,并汇集成具有一定金属浓度的浸出液(富液),以便进一步提取金属或金属化合物。

从分子学上来理解,矿石颗粒是由矿物和孔隙组成的非均质体。在任何一个非均质体中,质量传递都要经历如下两个阶段:

- (1) 起反应的分子移至正在发生反应的表面,产生非均质化学反应;
- (2) 已作用过的分子离开反应区。

因此,浸出过程不仅是化学热力学过程,而且也是多相反应动力学过程。整个溶浸过程为一非稳态系统,其中相关因素是在不断变化的。这个过程可分为五个子系统:

(1) 外扩散

溶浸液中的化学溶剂通过对流扩散与分子扩散,从溶浸液主体扩散并吸附到矿石固体颗粒的表面;

(2) 内扩散

溶剂从矿石颗粒表面通过分子扩散,经由孔隙和毛细裂隙渗透到矿物内部,并排挤出原有的孔隙液;

(3) 表面化学反应与相变化

溶剂与矿物中的有用成分发生一系列化学反应,使后者由固相转入液相,生成含可溶性金属盐的新孔隙液,其浓度逐渐增大,接近和达到金属饱和浓度;

(4) 内扩散

新孔隙液从矿物颗粒内部扩散到其外表面。

(5) 外扩散

金属溶液离开矿物颗粒表面向外扩散加入主体液流,组成富液。

由此可见,浸出过程不仅与溶解化学反应过程有关,而且与扩散过程关系密切。

就溶解化学反应过程而言,氢离子与可溶化合物的阴离子的结合反应,是溶解化学的基础。其反应速度是很快的,并取决于活化能,而且是不可逆的。众所周知,一个非稳态系统的溶解速度,是由速度最慢的子系统所决定的。在常温下,金属矿物溶解反应的活化能均较小,液-固相界面上的化学反应速度,远远比内、外扩散区内反应剂的扩散速度为快,故浸出过程在一般情况下并非化学反应速度控制过程,而是为扩散过程所控制的多相反应动力学过程。

例如在用酸溶解时,矿物表面氢离子浓度是很低的,通过溶剂范围内的扩散层时才逐渐增高。其反应速度方程可写成如下形式:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot S}{\delta} [H^+] - [H_2O] \quad (2-32)$$

式中: C ——反应剂在溶液与固体颗粒表面的距离, cm ;

t ——反应时间, s ;

D ——扩散系数, cm^2/s ;

S ——接触面积, cm^2 ,

δ ——扩散层厚度, cm ,

H^+ ——氢离子在溶液中的浓度, mol/L ,

H_0^+ ——氢离子在被溶颗粒表面的浓度, mol/L ,

由于液-固相界面上的化学反应速度很快, 氢离子与界面接触的瞬間即被消耗殆尽, 可认为 $[H_0^+]$ 的数值很小, 并可忽略不计, 故上式可简化为菲克 (Fick) 定律的形式:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{DS}{\delta} [H^+] \quad (2-33)$$

即扩散速度与反应剂的扩散系数 D 、沿扩散方向的反应剂浓度梯度 δ 、液-固相界面面积 S 有关。

当固体 (矿石、矿物) 是非均质的, 由不均匀地分布在物体内的可溶物质组成时, 用化学溶剂使其溶解的方式, 维里金的见解是: 靠近固体外部边界产生一部分溶解的多孔带, 在此带内可溶物质已被溶解, 并被扩散流从固体内带到主体液流中 (溶剂内)。随着多孔带内部边界向固体深处扩展, 部分溶解层的厚度随时间而不断扩大。这样, 矿物颗粒可形成三部分, 即外部已部分溶解的多孔区、反应区和中心未反应区。随着浸出反应的进行, 多孔区逐渐向纵深发展, 其厚度不断增大, 而中心未反应区不断缩小; 与此同时, 由于颗粒内部不可溶部分对扩散液流产生阻滞越来越大, 扩散作用被滞, 质传递受阻, 浸出速度减慢, 可溶物质在部分溶解带内的扩散系数由 D 减至 ηD 。该 η 是与这个带的孔隙度有关的系数, 而且 $\eta < 1$ 。因此, 就扩散过程而言, 存在着内、外两个动力区, D 为外扩散系数 (在表面), ηD 为内扩散系数 (在孔隙内)。

据此, 为了加速溶浸过程, 可以提高溶浸液中的反应剂浓度, 增加溶液流速, 扩大并不断更新液-固相界面面积, 减少界面层厚度和阻力, 改善矿石本身和矿堆内部的渗透性等。

第二节 提取过程机理

提取过程是指从浸出富液中提取有用元素的过程。目前应用的方法有置换沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、活性炭吸附法和电积法等。

一、置换沉淀法

1. 方法简介

置换沉淀法是一种最古老, 但却简便易行的提取方法。用铁置换铜、用锌置换金和银, 分别获得铜、金与银的沉淀物, 然后提纯、熔炼、铸锭, 就是这种最早用来从富液中提取金属的方法。

置换作业是在置换槽中进行的。置换槽主要有置换流槽和锥形置换塔两种形式。

流槽式置换槽一般分成若干段。流槽尺寸视具体矿山而异, 有单行排列, 也有“之”字形排列。流槽里安装有格筛, 在其上堆置沉淀剂 (如铁等), 使含金属的富液流过此系统。经过适当时候, 将每一段流槽里的溶液放掉, 用压力水笼带将已沉淀的金属 (如海绵铜) 冲到格筛下面, 进入沉淀池进行回收。由于这种装置的体积大, 占地面积多, 产量和效率都不

高，已逐渐被倒锥形置换塔所取代（详见第三章）。

置换沉淀法具有设备简单，过程速度较快等优点，但成品中金属含量较低，且沉淀剂耗量较大。

2. 置换沉淀法的基本原理

置换沉淀法的基本原理，是利用电化顺序高的贱金属可以取代电化顺序比较低的贵金属，并使之沉淀。即在较活泼的金属被消耗的同时，使贵金属离子（即被置换的离子）放电而析出金属。

以铁从含铜溶液中沉淀铜为例，其置换作用的化学反应式可表述如下：



置换沉淀是一多相反应动力学过程，其反应速度取决于液-固相界面处的化学反应速度和金属离子的迁移速度。当形成固体反应产物后，过程的动力学将和这一固体层的性质，即与其致密程度有关。当较疏松时，反应剂进入固体表层容易，过程受置换化学反应速度控制；若固体层较致密，则过程将受通过此固体反应产物层的扩散速度控制。

二、离子交换法

1. 方法简介

有些有机合成树脂，在酸性或碱性介质中及在适宜的 pH 范围内，具有将自身的离子与介质中同号电荷离子进行交换的能力。利用这一特性，有选择地吸附溶液中的金属离子，使之形成络合复盐或螯合物，从而达到回收金属目的的方法，就是离子交换法。

离子交换法的操作可分两个步骤，如图 2-1 所示。

1) 吸着

将含有价金属的溶液通过树脂床，需回收的金属离子便离开水相而进入树脂相。当树脂床被进入溶液中的金属离子饱和时，流出液便出现金属离子，此时便停止给料。

2) 淋洗

通过少量的适当的溶液，将全部金属从离子交换树脂上洗脱下来。

这两个步骤操作之后，都要将交换床洗涤干净，以除去被松散地吸附着的离子，这样便可得到含纯金属离子的富集溶液。此溶液即可进一步处理回收金属，而树脂洗涤再生后，又可重新使用。

离子交换可在平衡条件下进行，即以一定体积的溶液与一定重量的树脂接触，并长时间振荡，直到平衡。在此条件下，任一种金属离子被树脂吸附的程度，可根据能斯特（Nerst）分配定律，即两相之间分配比恒定的原理来确定：

$$D = \frac{\text{金属离子在树脂相的浓度}}{\text{金属离子在水相的浓度}} \quad (2-35)$$

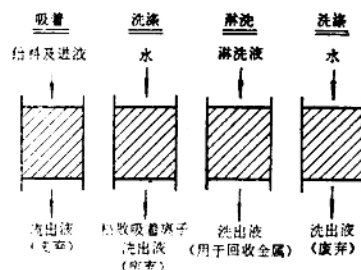


图 2-1 离子交换法操作步骤

分配系数 D 越大，表示该树脂对该金属的亲合力越大。人们就是希望研究和制备各种不同的树脂，以便有效地回收各种金属。

离子交换法的优点是，能够浓集起始浓度低的稀溶液中的金属，并能将其分离和纯化。例如从铀矿石堆浸的富液中回收铀金属，主要采用此法，其基本工序是吸附——洗脱——沉淀——过滤——干燥，最终产品为一种重铀酸盐、碱性氧化物、水合氧化物及碱性硫酸盐的混合物，叫做黄饼，其中含 U_3O_8 约 80%—85%。

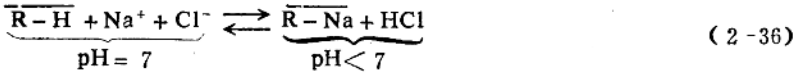
2. 离子交换剂

许多天然的化合物或人工合成的化学物质，都具有离子交换性质。但在生产实践上使用的，主要是在合成聚合物基础上得到的离子交换树脂。它们是可溶性的固体三维聚合物，类似于塑料的结构，但引入了离子化基团，使之能离解为离子的固体电解质性质和特性。

按现代的化学概念，离子交换树脂的高分子，是由柔韧的聚合物分子的相互交错线形物构成的。聚合物分子的烃链有交联键-桥键，形成称之为树脂基体的网状结构，基体含有不动的刚性连接的固定离子。在离子交换树脂合成时，可调节固定离子的性质和数量。固定离子和与固定离子电荷符号相反的反离子结合，就形成离子化基团，亦即活性基团或功能团，如图 2-2 所示为离子交换树脂的空间模型示意图。树脂的反离子，就是与溶液中离子交换的离子。

离子交换树脂按其反离子电荷符号不同，可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。

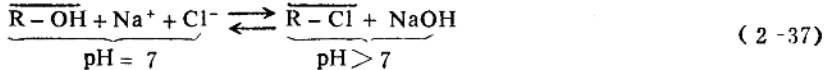
1) 阳离子交换树脂，是指反离子为带正电荷的离子交换树脂。以交换树脂在食盐溶液中所起的交换反应为例，设 R 表示带固定离子的离子交换树脂，则阳离子交换反应可用下式表示：



阳离子交换树脂离子化基团组成中的反离子 H^+ ，与溶液中的阳离子 Na^+ 交换，即 H^+ 进入溶液，而 Na^+ 从溶液中被回收到树脂上。故食盐溶液与阳离子交换树脂接触以前显中性，与阳离子交换树脂互相作用后呈酸性。

2) 阴离子交换树脂

阴离子交换树脂是指其反离子的电荷符号为负。与上述情况相反，设 R 表示带固定离子的离子交换树脂，在食盐溶液中的交换反应如下式所示：



原来呈中性的食盐溶液，与阴离子交换树脂接触后，溶液中 OH^- 离子增多而显碱性。用氰化法浸出的含金富液中，金是以阴离子 $[Au(CN)_2]^-$ 的形式存在于氰化络合物中的，故在吸附工艺中，需要借助阴离子交换树脂来实现。

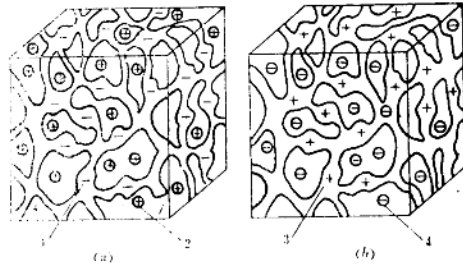


图 2-2 离子交换树脂空间模型示意图

a—阳离子交换树脂； b—阴离子交换树脂；

1、3—带固定离子的基体； 2、4—反离子。