

# 湿法冶金学

The background of the cover is a microscopic image of a mineral sample. It shows a complex, crystalline structure with various shades of purple, blue, and white. A prominent, bright, curved feature, possibly a cleavage surface or a specific mineral inclusion, is visible in the upper right quadrant. The overall texture is granular and detailed, typical of a scanning electron microscope (SEM) or similar high-magnification image.

李洪桂等 编著

中 南 大 学 出 版 社

SFYJX

# 湿法治金学

李洪桂等 编著

中南大学出版社

## 湿法冶金学

李洪桂等 编著

---

责任编辑 秦瑞卿 刘道德

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:0731-8829482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

经 销 湖南省新华书店

印 装 湖南望城湘江印刷厂

---

开 本 850×1168 1/32  印张 16  字数 398 千字

版 次 2002年4月第1版  2002年4月第1次印刷

印 数 0001—1500

书 号 ISBN 7-81061-492-4/TF·010

定 价 45.00 元

---

图书出现印装问题,请与经销商调换

## 内容提要

本书全面论述了湿法冶金过程的基本理论,在此基础上分析和介绍了其在提取金属和制备新型材料等方面的工艺,全面收集和归纳了其最新的研究成果,内容全面深入,取材新颖。本书可作为冶金工程、无机非金属材料、金属材料等有关专业的工程技术人员、设计人员、科研人员的参考书,也可作为高等学校高年级学生及研究生的教材。

## 前 言

按照传统的观念,湿法冶金属于提取冶金领域,即研究主要在水溶液中处理各种冶金原料以提取金属的过程。但是随着科学技术的发展,近年来人们广泛采用湿法制取各种新型材料和治理“三废”,它们不仅在原理上与传统的湿法冶金相同,而且在工艺上亦大同小异,因此从学科的角度来看,应属于湿法冶金的一个组成部分,在内容上应有有机融合在一起。本书是作为这方面的尝试,在全面介绍上述过程共同基础理论的基础上,再分别地分析和介绍了有关的工艺,力争能有利于读者举一反三,开阔视野,启迪思维。

湿法冶金作为一个在近年来得到迅速发展的领域,其有关资料甚多,在内容取舍上,本书在全面归纳其经过实践考验的基本理论的同时,还重点介绍了近年来湿法冶金领域中研究较活跃的萃取、离子交换、浸出过程强化、新型材料制备等方面的基本理论,也包括作者在长期教学科研中所取得的有关成果。关于工艺过程的介绍,则着重于有关的提取冶金过程和新型材料制备过程,至于“三废”治理过程的工艺则由于其与提取冶金过程相似,故未专门介绍。

原则上来说,在水溶液中进行的电解过程亦属于湿法冶金的范畴,但考虑到其他作者另有专门著作即将问世,故未纳入本书。

参加本书编著的有李洪桂(第一、二、三章,第六章第五节),郑清远(第四章),张启修(第五章),郑蒂基(第六章第一、二、三、四节)。全书由李洪桂统一修改定稿。

由于作者水平有限,书中错误在所难免,请广大读者指正。

编著者

1998年12月

# 目 录

## 第1章 绪 论

- 1.1 湿法冶金的概念 ..... (1)
- 1.2 湿法冶金的主要阶段 ..... (3)
- 1.3 用湿法冶金方法从原料制取金属的流程简介 ..... (4)
  - 1.3.1 用湿法从硫化锌精矿生产金属锌的原则流程 ... (5)
  - 1.3.2 拜耳法处理铝土矿生产  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原则流程 ..... (5)
  - 1.3.3 从镍氧化矿生产金属镍的原则流程 ..... (7)
  - 1.3.4 用  $\text{NaOH}$  浸出法处理钨矿物原料生产仲钨酸铵的原则流程 ..... (8)
- 1.4 用湿法冶金方法制取无机材料简介..... (11)
  - 1.4.1 金属粉末的制取..... (11)
  - 1.4.2 非金属材料及陶瓷材料粉末制取..... (12)
  - 1.4.3 电镀法制取新型材料薄膜及电成型..... (12)
  - 1.4.4 化学镀(亦称非电电镀)..... (13)
- 参考文献 ..... (14)

## 第2章 浸 出

- 2.1 概 述..... (15)
  - 2.1.1 浸出过程的意义..... (15)
  - 2.1.2 浸出过程的化学反应..... (16)
  - 2.1.3 浸出过程的分类..... (18)
  - 2.1.4 各种不同类型的矿物原料及冶金中间产品可供选择的浸出方法简介..... (20)
- 2.2 浸出过程的热力学基础..... (21)
  - 2.2.1 浸出反应的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_T^\ominus$  ..... (22)

2.2.2	浸出反应的平衡常数 $K$ 和表观平衡常数 $K_c$	(26)
2.2.2.1	基本概念及应用	(26)
2.2.2.2	表观平衡常数及平衡常数的测定	(29)
2.2.2.3	平衡常数的计算	(33)
2.2.3	电势—pH 图在浸出过程热力学研究中的应用	(38)
2.2.3.1	金属—水系的 $\varphi$ —pH 图, 金属及其氧化物的浸出	(39)
2.2.3.2	复杂体系的 $\varphi$ —pH 图, 金属含氧盐的浸出	(50)
2.2.3.3	金属—硫—水系的 $\varphi$ —pH 图、硫化物的浸出	(55)
2.2.4	三元体系溶解度图在浸出过程热力学分析中的应用	(64)
2.2.5	选择性浸出	(66)
2.3	浸出过程的动力学基础	(69)
2.3.1	浸出过程的历程及其速度的一般方程	(69)
2.3.2	化学反应控制	(74)
2.3.2.1	化学反应控制的动力学方程	(74)
2.3.2.2	化学反应控制的特征	(77)
2.3.2.3	化学反应控制时, 提高分解分数(浸出率)的途径	(78)
2.3.2.4	浸出化学反应的机理	(78)
2.3.3	外扩散控制	(80)
2.3.3.1	外扩散控制的动力学方程式	(80)
2.3.3.2	外扩散控制的特征	(81)
2.3.3.3	外扩散控制时, 提高浸出率的途径	(81)



2.3.4	内扩散控制	(81)
2.3.4.1	内扩散控制的动力学方程	(81)
2.3.4.2	内扩散控制的特征	(85)
2.3.4.3	内扩散控制时,影响浸出率的因素	(86)
2.3.5	有两种浸出剂参加反应的扩散控制过程	(87)
2.3.6	混合控制	(90)
2.3.7	浸出过程控制步骤的判别	(92)
2.3.8	有气体反应剂参加的浸出过程	(96)
2.3.9	浸出过程的强化	(99)
2.3.9.1	矿物原料的机械活化	(100)
2.3.9.2	超声波活化	(117)
2.3.9.3	热活化	(118)
2.3.9.4	辐射线活化	(119)
2.3.9.5	催化剂在浸出过程中的应用	(120)
2.4	浸出过程的工程技术	(123)
2.4.1	浸出的方法及设备	(123)
2.4.1.1	搅拌浸出	(123)
2.4.1.2	高压浸出	(128)
2.4.1.3	渗滤浸出	(129)
2.4.1.4	堆浸	(130)
2.4.2	浸出工艺	(131)
2.4.2.1	间歇浸出	(131)
2.4.2.2	连续并流浸出	(131)
2.4.2.3	连续逆流浸出	(133)
2.4.2.4	错流浸出	(134)
2.5	浸出过程在提取冶金中的应用	(134)
2.5.1	碱性浸出	(134)
2.5.1.1	某些碱性浸出剂的特性	(134)



2.5.1.2	碱性浸出在提取冶金中的应用概况	.....	(136)
2.5.1.3	铝土矿的碱溶出	.....	(137)
2.5.1.4	钨精矿的 NaOH 浸出	.....	(140)
2.5.2	酸性浸出	.....	(146)
2.5.2.1	某些酸性浸出剂的主要性质	.....	(146)
2.5.2.2	酸性浸出在提取冶金中应用概况	.....	(148)
2.5.2.3	锌焙砂的浸出	.....	(148)
2.5.3	硫化矿的直接浸出	.....	(155)
2.5.3.1	有色金属硫化矿的高压氧浸	.....	(156)
2.5.3.2	氯化浸出(氯盐浸出)	.....	(163)
2.5.4	氨浸出	.....	(164)
2.5.4.1	氨浸法在有色冶金中应用简况	.....	(164)
2.5.4.2	红土矿还原焙砂的氨浸	.....	(165)
2.5.4.3	硫化矿的氨浸	.....	(168)
	参考文献	.....	(169)

### 第3章 沉淀与结晶

3.1	概 述	.....	(171)
3.2	沉淀与结晶过程的物理化学基础	.....	(173)
3.2.1	物质的溶解度	.....	(173)
3.2.1.1	溶度积	.....	(173)
3.2.1.2	影响溶解度的因素	.....	(174)
3.2.2	过饱和溶液及结晶(沉淀)的生成	.....	(185)
3.2.2.1	过饱和溶液	.....	(185)
3.2.2.2	晶核的成形	.....	(188)
3.2.2.3	晶粒的长大	.....	(191)
3.2.2.4	沉淀物的形态及其影响因素	.....	(192)
3.2.2.5	陈化过程	.....	(195)
3.2.3	共沉淀现象	.....	(196)

3.2.3.1	共沉淀产生的原因 .....	(196)
3.2.3.2	影响共沉淀的因素 .....	(198)
3.2.3.3	减少共沉淀的措施与均相沉淀 .....	(199)
3.3	主要沉淀方法及其在提取冶金中的应用 .....	(200)
3.3.1	水解沉淀法 .....	(201)
3.3.1.1	氢氧化物沉淀 .....	(201)
3.3.1.2	碱式盐沉淀 .....	(207)
3.3.2	硫化物沉淀法 .....	(209)
3.3.2.1	基本原理 .....	(209)
3.3.2.2	硫化物沉淀法在提取冶金中的应用 .....	(214)
3.3.3	弱酸盐沉淀法 .....	(218)
3.3.3.1	基本原理 .....	(218)
3.3.3.2	弱酸盐沉淀法在提取冶金中的应用 .....	(220)
3.3.4	有机化合物沉淀法 .....	(221)
3.3.5	沉淀方法的发展 .....	(226)
3.4	结晶过程在提取冶金中的应用 .....	(229)
3.4.1	从钨酸铵溶液中结晶仲钨酸铵 .....	(229)
3.4.2	分步结晶法分离相似元素 .....	(229)
3.5	用沉淀法或共沉淀法制备特种陶瓷的粉体 .....	(231)
3.5.1	影响粉末成分、粒度、形貌的因素及其控制 .....	(232)
3.5.2	用沉淀法制取化合物粉末的工艺 .....	(237)
	参考文献 .....	(248)

## 第4章 离子交换法

4.1	概述 .....	(250)
4.2	离子交换树脂及其性能 .....	(251)
4.2.1	离子交换树脂的结构 .....	(251)
4.2.2	离子交换树脂的分类 .....	(253)
4.2.3	树脂的基本性能 .....	(256)

4.2.3.1	物理性能 .....	(256)
4.2.3.2	化学性能 .....	(258)
4.3	离子交换平衡 .....	(260)
4.3.1	选择系数 .....	(260)
4.3.2	分配比 .....	(264)
4.3.3	分离因数 .....	(265)
4.3.4	离子交换等温线 .....	(265)
4.4	离子交换动力学 .....	(267)
4.4.1	离子交换的历程 .....	(267)
4.4.1.1	膜扩散的动力学方程 .....	(267)
4.4.1.2	颗粒扩散动力学方程 .....	(269)
4.4.2	影响交换速度的因素 .....	(270)
4.4.2.1	颗粒扩散为控制步骤时的影响因素 .....	(270)
4.4.2.2	膜扩散为控制步骤时的影响因素 .....	(271)
4.5	柱上离子交换 .....	(272)
4.5.1	柱上离子交换过程 .....	(272)
4.5.2	柱上离子交换技术分类 .....	(275)
4.6	简单离子交换法在提取冶金中的应用 .....	(276)
4.6.1	纯铀化合物的提取 .....	(276)
4.6.2	离子交换法在钨钼冶金中的应用 .....	(279)
4.6.2.1	粗钨酸钠溶液的净化与转型 .....	(279)
4.6.2.2	纯钼化合物的制取 .....	(282)
4.6.2.3	离子交换法分离钨钼 .....	(285)
4.6.3	离子交换法提取贵金属 .....	(287)
4.6.4	稀散金属的回收 .....	(290)
4.6.5	纯水的制备 .....	(292)
4.7	离子交换色层法分离稀土元素 .....	(292)
4.7.1	离子交换色层法分离稀土元素基本原理 .....	(294)

4.7.1.1	工艺过程 .....	(294)
4.7.1.2	淋洗剂 .....	(295)
4.7.1.3	延缓离子 .....	(298)
4.7.2	用EDTA淋洗分离镨、钕 .....	(299)
4.7.2.1	基本过程 .....	(299)
4.7.2.2	影响分离效果的主要因素 .....	(302)
4.7.2.3	分离实践 .....	(305)
4.7.3	离子交换色层法分离重稀土元素 .....	(308)
4.7.3.1	铽镝分离 .....	(308)
4.7.3.2	制取高纯氧化钇 .....	(309)
4.7.4	理论塔板数和塔板当量高度的确定 .....	(309)
4.7.4.1	理论塔板数的确定 .....	(309)
4.7.4.2	理论塔板当量高度的确定 .....	(310)
4.7.4.3	影响理论塔板当量高度的因素 .....	(311)
4.8	离子交换膜及其在提取冶金中的应用 .....	(314)
4.8.1	离子交换膜概念及工作原理 .....	(314)
4.8.1.1	离子交换膜概念 .....	(314)
4.8.1.2	离子交换膜的工作原理 .....	(314)
4.8.2	离子交换膜的分类 .....	(316)
4.8.3	离子交换膜应用举例 .....	(316)
	参考文献 .....	(319)

## 第5章 溶剂萃取

5.1	概述 .....	(321)
5.1.1	基本概念 .....	(321)
5.1.2	溶剂及其互溶规则 .....	(322)
5.1.3	常用萃取剂及其分类 .....	(328)
5.2	萃取过程的化学原理 .....	(333)
5.2.1	分配平衡 .....	(333)

5.2.1.1	分配定律 .....	(333)
5.2.1.2	萃取过程的参数 .....	(334)
5.2.1.3	萃取等温线,饱和容量与饱和度.....	(335)
5.2.2	萃取体系 .....	(336)
5.2.3	萃取过程的影响因素 .....	(345)
5.2.4	萃取过程动力学 .....	(353)
5.3	萃取工程技术 .....	(358)
5.3.1	萃取体系与方式的选择 .....	(358)
5.3.1.1	萃取体系的选择 .....	(358)
5.3.1.2	萃取方式的选择 .....	(360)
5.3.2	逆流萃取的计算 .....	(364)
5.3.3	分馏萃取的计算方法 .....	(368)
5.3.3.1	阿尔德斯公式 .....	(368)
5.3.3.2	徐光宪串级萃取理论 .....	(369)
5.3.4	串级模拟实验 .....	(375)
5.3.4.1	逆流萃取模拟实验 .....	(375)
5.3.4.2	分馏萃取模拟实验 .....	(379)
5.3.5	萃取设备的选择 .....	(381)
5.3.5.1	萃取设备的分类 .....	(381)
5.3.5.2	冶金工程应用的萃取设备 .....	(381)
5.3.5.3	工业萃取设备的选择 .....	(390)
5.3.6	溶剂萃取过程的乳化、泡沫的形成及其消除 .....	(394)
5.3.6.1	基本概念 .....	(394)
5.3.6.2	萃取过程乳化、泡沫产生原因的初步分析 .....	(395)
5.3.6.3	乳化与泡沫的预防和消除 .....	(400)
5.4	溶剂萃取在提取冶金中的应用 .....	(404)

5.4.1	铜的溶剂萃取 .....	(407)
5.4.2	稀土元素的溶剂萃取 .....	(413)
5.4.2.1	$P_{204}$ 萃取分组 .....	(414)
5.4.2.2	季胺萃取分离制取纯氧化钇 .....	(417)
5.4.3	钴镍溶剂萃取 .....	(420)
5.5	液膜萃取与萃取色层分离法 .....	(427)
5.5.1	液膜萃取 .....	(427)
5.5.1.1	乳化液膜萃取 .....	(428)
5.5.1.2	支持液膜萃取 .....	(433)
5.5.2	萃取色层分离法 .....	(434)
	参考文献 .....	(440)

## 第6章 还原

6.1	概述 .....	(441)
6.2	金属还原剂还原法 .....	(443)
6.2.1	基本原理 .....	(443)
6.2.1.1	置换反应的热力学 .....	(443)
6.2.1.2	置换过程的动力学 .....	(448)
6.2.1.3	影响置换过程速度的因素 .....	(451)
6.2.1.4	置换沉积过程的副反应 .....	(452)
6.2.2	置换沉积法在提取冶金中的应用 .....	(455)
6.2.2.1	金属提取 .....	(455)
6.2.2.2	溶液净化 .....	(459)
6.3	气体还原剂还原法 .....	(463)
6.3.1	高压氢还原 .....	(463)
6.3.1.1	基本原理 .....	(463)
6.3.1.2	高压氢还原法在提取冶金中的应用 .....	(468)
6.3.2	二氧化硫还原法 .....	(473)
6.3.2.1	基本原理 .....	(473)

6.3.2.2	二氧化硫还原法在有色冶金中的应用 ...	(475)
6.4	有机物还原法 .....	(479)
6.4.1	联胺还原法 .....	(479)
6.4.2	甲醛还原法 .....	(480)
6.4.3	草酸还原法 .....	(481)
6.5	还原法在新型材料制备中的应用 .....	(483)
6.5.1	特种金属粉末的制备 .....	(483)
6.5.2	化学镀 .....	(487)
6.5.2.1	基本原理 .....	(488)
6.5.2.2	化学镀镍 .....	(491)
6.5.2.3	化学镀铜 .....	(493)
	参考文献.....	(494)



# 第 1 章 绪 论

## 1.1 湿法冶金的概念

按照传统的观念,湿法冶金仅属于提取冶金的范畴,即它是指主要在水溶液中进行的提取冶金过程,包括在水溶液中浸出(或分解)矿物原料或冶金中间产品或废旧物料以从中提取有价金属、含有价金属水溶液的净化除杂及其中相似元素的分离、从水溶液中析出金属化合物或金属。随着科学技术的进步,用湿法冶金的方法制取某些材料,如磁性材料、陶瓷材料等的先导体(粉末)都已取得越来越突出的效果。另外许多“三废”的治理方法与湿法冶金方法实际上是相同的。湿法冶金技术已由传统的提取冶金延伸到材料领域及某些“三废”的治理。因此,按照近代的观念,湿法冶金是指水溶液中提取金属及其化合物、制取某些无机材料及处理某些“三废”的过程。

随着科学技术的发展,湿法冶金技术在金属提取及材料工业中具有日益重要的地位。目前 80% 以上的锌、15%~20% 的铜、全部  $\text{Al}_2\text{O}_3$  都是用湿法冶金的方法生产的。除钛锆以外几乎所有稀有金属矿物原料的处理及其纯化合物的制备、贵金属的提取等也都是用湿法冶金的方法完成的。此外,近年来许多领域采用

(或正在研究采用)湿法冶金的方法制取具优异性能的材料(或粉末),如纳米级复合金属粉、超导材料、陶瓷材料等。因此,研究湿法冶金技术对科学技术的发展具有重大意义。

湿法冶金技术的广泛采用与其一系列优点是分不开的,这些优点主要有:

(1)湿法冶金过程有较强的选择性,即在水溶液中控制适当条件使不同元素能有效地进行选择分离。例如用  $\text{NaCN}$  溶液浸出含金矿物原料时,能使其中的金以  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$  形态进入溶液,而其他伴生元素保留在渣中,在水溶液中的净化过程往往能在保证主要金属有较高回收率的情况下使有害杂质含量降到十万分之一以下(相对于主金属而言),利用离子交换法或有机溶剂萃取法能从水溶液中将性质极为相似的元素如稀土元素等彼此分离。当前冶金原料愈来愈复杂,而对产品成分要求却愈来愈严格,在这种情况下,湿法冶金更显示出其突出的优越性。

(2)有利于综合回收有价元素。由于上述强选择性,因而可使原料中有价元素与脉石有效分离,亦能使有价元素彼此有效分离。因此,它有利于综合回收,对解决当前愈来愈迫切的低品位复杂矿处理问题有较大的优势。

(3)劳动条件好、无高温及粉尘危害,一般有毒气体排放较少。

(4)对许多矿物原料的处理而言,湿法冶金的成本较低,这些与其高选择性、宜处理价廉的低品位复杂矿有关。

(5)采用湿法冶金的方法制备各种新型材料或其原料更有其突出的优点,主要是:在水溶液中可达到分子(或离子)间的均匀混合,故制品成份均匀;可按任意比例进行配料,相应地制品的成分易于调整和控制;在水溶液中各种参数(如温度、溶液成分等)容易控制,因而容易按人们的要求控制产品的物理性能;与金属或其化合物生产过程直接相结合,故成本低,设备简单等。

但湿法冶金过程亦有其不足之处,主要是:常温下反应速度一