



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 FUNDAMENTAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

萃取冶金原理与实践

FUNDAMENTALS AND PRACTICE OF SOLVENT EXTRACTION IN HYDROMETALLURGY

张启修 张贵清 唐瑞仁 等编著

Zhang Qixiu Zhang Guiqing Tang Ruiren



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

萃取冶金原理与实践

Fundamentals and Practice of Solvent Extraction in Hydrometallurgy

张启修 张贵清 唐瑞仁 等编著

Zhang Qixiu Zhang Guiqing Tang Ruiren



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

萃取冶金原理与实践/张启修,张贵清,唐瑞仁等编著.
—长沙:中南大学出版社,2014.7
ISBN 978-7-5487-1092-9

I. 萃... II. ①张... ②张... ③唐... III. 萃取-冶金
IV. TF804.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 129852 号

萃取冶金原理与实践

张启修 张贵清 唐瑞仁 等编著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易建国

☐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 长沙超峰印刷有限公司

☐开 本 720×1000 B5 ☐印张 51.25 ☐字数 998 千字 ☐插页

☐版 次 2014 年 8 月第 1 版 ☐2014 年 8 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-1092-9

☐定 价 195.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

内容简介

Introduction

本书是一部既满足冶金类高等院校教学要求又能兼顾自学需要的萃取冶金专著。溶剂萃取涉及的学科领域较广，本书尝试将与萃取冶金有关的“物理化学”“有机化学”“配合物化学”“化学工程”等学科的有关内容与“冶金学”知识有机地组合成一个系统的知识体系，以方便读者学习。全书共分三篇24章，第一篇为萃取冶金过程原理，包括第1至第9章，适用于各类读者；第二篇为萃取冶金试验研究方法，主要读者对象为冶金类专业的研究生及相关专业科技工作者；第三篇为萃取冶金工业实践，除其中的第15章及第24章外，为金属萃取各论，介绍了各位作者在相关领域的工作经验与学习心得，供读者选读。每一章都列有详细的目录及参考文献以方便读者查阅。本书亦可作为萃取冶金生产一线技术人员的职业技术培训教材，也可供化学、化工、核工业及环保领域相关人员参考。

作者简介

About the Author

张启修，男，1938 年生，1961 年毕业于中南矿冶学院稀有金属冶金专业；1987—1988 年在英国 Warren Spring Lab. 做访问学者，师从 Dr. D. S Flatt. 2004 年 4 月退休，退休前为中南大学教授，博士生导师。

曾任中南大学稀有金属冶金教研室主任，冶金分离科学与工程重点实验室主任；历任中国有色金属学会稀有金属学术委员会副主任兼钨钼专业委员会主任。现任中国钨业协会顾问。

毕生后从事冶金分离科学与工程及稀有金属领域的科研与教学工作，主讲过“萃取冶金学”“冶金分离科学与工程”“稀有金属冶金学”“稀有金属冶金发展动向”等课程。主编了《冶金分离科学与工程》《钨钼冶金》两部专著及《中南矿冶学院学报钨专辑》等两部论文集，参加了《冶金大百科全书》《冶金学名词》《稀土冶金学》《湿法冶金学》及《稀有金属冶金原理及工艺》等五部著作的编写。

在溶剂萃取领域从事过 18 项课题的研究，负责主持了“七五”“八五”及“九五”期间国家八项科技攻关任务。经国家主管部门组织的专家组验收全部被评为 A 类项目。获国家发明专利十余项。

张贵清，男，安徽东至县人，1969 年生，工学博士，中南大学副教授，现任中南大学冶金与环境学院稀有金属冶金研究所所长，中国有色金属学会稀有金属冶金学术委员会钨钼专业委员会委员兼秘书长，2002 年入选“湖南省普通高等学校青年骨干教师培养对象”，2003 年至 2004 年在德国斯图加特大学做访问学者，讲授“溶剂萃取与离子交换”“稀有金属冶金”等专业课程。长期从事稀有、有色金属的提取冶金的教学与科研工作，主要研究方向有：冶金分离科学与工程（萃取、离子交换、膜分离），稀有、有色金属清洁冶金与二次资源的综合回收，冶金废水处理。先后

主持参与国家自然科学基金、国家重大科技专项、国家科技攻关计划等国家纵向课题 8 项，湖南省重大科技专项等省部级纵向课题 2 项。横向科研课题 21 项，发表学术论文 52 篇，其中被 SCI、EI 检索 21 篇，获国家授权发明专利 10 项，其中碱性介质直接萃取钨新工艺、连续离子交换深度净化镍电解液、协同萃取提镍新工艺等多项原创性科研成果在企业获得大规模推广应用。

唐瑞仁，男，1967 年 8 月生，中南大学化学化工学院有机化学专业教授。1987 年毕业于邵阳师专，1993 年 7 月获西北大学有机化学专业硕士学位，同年来中南大学任教，2001 年 9 月获中南大学有色金属冶金专业博士学位。2001 年 12 月进入湖南大学化学化工学院化学博士后流动站从事博士后研究工作。2002 年 6 月至 2003 年 6 月在以色列希伯莱大学做访问学者。近年来发表 SCI 收录论文 60 多篇。主持或参与教育部留学回国人员启动基金、国家自然科学基金与国家 863 计划项目的研究工作。从事本科生“有机化学”“高等有机化学”及研究生“波谱分析”等教学工作。现主要从事有机合成方法和功能配合物等方面的研究工作。

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总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

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(教授 中南大学出版社社长)

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

编审责任小组

组 长

张启修

成 员 (按拼音字母顺序排列)

邱运仁 唐瑞仁 杨天足 张贵清 曾 理(秘书)

作者名单

(按拼音字母顺序排列)

陈兴龙	广州有色金属研究院
龚柏藩	中南大学冶金与环境学院
何焕华	金川集团股份有限公司
胡慧萍	中南大学化学化工学院
何 静	中南大学冶金与环境学院
郝先库	包头稀土研究院
蒋玉思	广州有色金属研究院
刘桂华	中南大学冶金与环境学院
李青刚	中南大学冶金与环境学院
邱运仁	中南大学化学化工学院
唐瑞仁	中南大学化学化工学院
魏琦峰	哈尔滨工业大学(威海)
王 玮	中国瑞林工程技术有限公司
杨俊庸	北京意特格冶金技术开发有限责任公司
杨天足	中南大学冶金与环境学院
张贵清	中南大学冶金与环境学院
曾 理	中南大学冶金与环境学院
张启修	中南大学冶金与环境学院
张瑞祥	包头稀土研究院
张伟宁	宁夏东方钽业股份有限公司

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的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

溶液的纯化是湿法冶金工艺能否成功的关键步骤，而溶剂萃取则是众多纯化含金属离子溶液方法中的核心技术。为了适应湿法冶金发展的需要，从1981年起我校冶金专业就开设了萃取冶金课程，但一直苦于没有一本合适的教材，为此1990年我曾将部分讲稿整理了一本“萃取冶金学”内部讲义以应急需。溶剂萃取技术涉及的学科范围广，每年发表的论文很多，其知识结构与传统冶金学又不尽相同，一本受限于课时的普通教材很难反映出这门学科的面貌，因此自那时起我们就萌发了编写一本既能满足教学要求又能兼顾自学需要的萃取冶金专著的想法，但由于科研任务繁重此事一直未能付诸实施。直到2009年年底“有色金属理论与前沿丛书”在首批国家出版基金项目获准立项，此事才重新提上议事日程。

从1990至2010年，20年间情况发生了很大的变化，不但溶剂萃取学科获得了极大的发展，而且国内外已经出版了好几种有关萃取的专著、手册。20年前的讲义留下的有参考价值的东西仅仅是“用对立统一法则去剖析认识溶剂萃取规律”的思路及一些读书心得而已。根据对这本专著性质的定位，我们将萃取科学涉及的化学各分支及化工学科的相关内容冶金学知识有机地融合在一起，按照循序渐近的原则组织了一个起点低、跨度大、系统的萃取冶金知识体系，并为此邀请校内外有一定实践经验的涉及各学科领域的20名教师、校友及朋友共同完成了这部专著的撰写。

全书共分三篇24章，各章互相衔接但又有一定的独立性，各类读者可根据需要选择阅读。第1至9章为萃取冶金原理；第10

至 12 章专为满足冶金类专业研究生及科研人员的需要而编写的萃取机理研究方法；第 13 章系统介绍了开发萃取工艺的试验程序与方法；第 14 章串级工艺设计部分着重于应用而省略了一些公式推导过程，其中涉及作者的读书心得供讨论商榷；第 15 章介绍了各种萃取设备并结合重点设备介绍了传质过程的特征；第 16 至 23 章为金属萃取专论，收集了最新的工业应用进展情况，特别注重了工业试验及试产阶段所暴露出来的问题的原因分析及处理方法，反映了各类金属萃取工艺的特色，值得从事实际工作的读者借鉴参考；第 24 章结合一个铜萃取厂实例介绍了萃取车间（工厂）的设计方法与生产管理。为方便查阅，每一章前列出了详细的目录，故全书总目录只列出了篇、章、节的标题；书末附有国产萃取剂目录。

按照“取材新颖，理论联系实际，全面客观反映国内外的技术水平”的要求，各章作者除奉献自己在该领域的成果、经验与心得之外，还对相关公开发表的文献进行了筛选，对素材重新加工后再写进书稿。为了对读者负责，各章作者提交的初稿均经过初审、修改，主编与作者反复沟通后再经复审定稿；在稿件送出版社之前又经过一次系统终审。因此每一章书稿至少经过四次以上的修改，有些章（节）甚至经过了五六次的修改。

本书的参考文献列于各章之后，除国内外各知名专著、手册外，重点来自于 2002 至 2011 年的四次溶剂萃取国际会议及近 15 年内有关期刊或其他会议上发表的论文。国际知名萃取冶金专家 D. S. Flett, M. Cox 及 Cheng Chuyong（成楚永）及国际湿法冶金杂志编委 David Muir 给我们提供了大量的论文或专著。中南大学冶金与环境学院在读的从事分离科学研究的研究生肖超、肖超龙、关文娟、曾成威、郭超、刘前明等承担了系统检索中英文文献的前期工作任务。关文娟博士还为第 23 章提供了部分初稿；在修定第 21 章书稿时，江西理工大学邓佐国教授、北京有色金属研究总院黄小卫教授的中肯意见及黄教授提供的 21.5.4 节的参考意见及资料对我们都是莫大的支持与鼓励。全体编者向所有给予我们帮助和支持的友人、学生致以衷心的感谢。

此书的完稿得益于各位作者的努力，编审责任小组的各位老师的配合支持也功不可没，在此特别提到唐瑞仁教授及曾理博士，他们在肩负繁重的科研教学任务的同时，除亲自撰写有关章节之外，还要经常和我一起讨论问题，曾理博士还分担了大部分事务性工作；曹佐英教授在百忙之中还抽空审校了部分稿件。在编写此书的过程中，凯宏公司的田吉英、王娜、王炼钢、王金明，还有尚广浩博士也不时伸出援助之手帮助处理一些具体事务。所以也应该感谢肖连生教授在人事安排上对编写此书的支持。

2010年3月正式签订合同后约有一年半的时间，因我临时接受了另一编辑任务完全停止了此书的编审工作，在这段时间里，特别是2012年8月至今我夜以继日笔耕不辍，家务事全靠我的夫人一人承担。每一位作者笔耕的背后同样都有他（她）的另一半的坚强支撑，在本书付梓时仅以全体作者的名义向各位家属深表谢意，感谢他（她）们的理解与支持。

重庆康普化学工业有限公司、上海莱雅士化工有限公司提供了部分经费支持，编者谨代表购书的读者向他们致以谢意。

傅鹰教授说，“编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移至狮子林可能即只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能即味同嚼蜡”。我在编审工作中总是将大师的教诲作为一把尺子来度量本书的结构与内容。若读者感到此书有益，则功劳应归于全体作者和被引用文献的原创者，如有错误和不当之处，恳请读者批评指教。

在停笔之前，我还要感谢国家出版基金的支持；感谢黄伯云院士、邱冠周院士创造条件让我在晚年还有机会对过去的工作做一个小结。但愿此书对我校的学科建设有所裨益，对发展我国湿法冶金工业有所贡献。

张启修于岳麓山下

2013年7月15日

目录

Contents

第一篇 萃取冶金过程原理

第1章 基础知识	张启修 唐瑞仁(1)
1.1 基本概念	(1)
1.2 分配定律	(3)
1.3 有机溶剂	(4)
1.4 酸碱理论	(9)
1.5 萃取剂结构	(25)
第2章 金属配位化合物	杨天足(33)
2.1 概述	(33)
2.2 配合物中的化学键	(35)
2.3 配位平衡	(39)
2.4 影响配合物稳定性的因素	(42)
第3章 溶 液	张启修(53)
3.1 液体分子间的作用力	(53)
3.2 溶剂的互溶性	(54)
3.3 盐溶液	(58)
3.4 金属离子的溶剂化	(62)
第4章 萃取平衡	张启修(66)
4.1 萃取过程	(66)
4.2 萃取的基本方式	(68)

4.3	表征萃取过程的基本指标	(70)
4.4	典型体系的萃取平衡	(72)
4.5	被萃金属在两相的竞争分配	(84)
第5章 萃取平衡过程的影响因素 张启修 唐瑞仁(92)		
5.1	被萃离子性质与水相中共存其他离子的影响 ...	(93)
5.2	工艺条件影响	(97)
5.3	萃取剂结构对萃取性能的影响	(102)
5.4	酸与水的萃取及对萃取过程的影响	(119)
第6章 稀释剂与相调节剂 唐瑞仁(124)		
6.1	稀释剂对萃取过程的影响	(124)
6.2	三相的生成与相调节剂	(135)
第7章 萃取过程的界面化学 张启修(141)		
7.1	界面吸附与界面性质	(142)
7.2	乳化	(149)
7.3	胶团、反胶团与微乳状液	(156)
7.4	界面污物(界面絮凝物)	(160)
7.5	生成微乳状液对萃取过程的影响	(166)
第8章 扩散与相际传质 邱运仁(177)		
8.1	二元体系中的扩散	(177)
8.2	相际传质	(180)
8.3	传质过程中的界面现象	(184)
第9章 萃取过程动力学 张贵清(187)		
9.1	概述	(187)
9.2	基本概念	(188)
9.3	化学动力学基础	(189)
9.4	萃取过程动力学的影响因素	(191)
9.5	萃取速度控制类型及其鉴别	(197)
9.6	铜萃取动力学研究	(207)
9.7	动力学分离	(211)

第二篇 萃取冶金试验研究方法

第 10 章 有机相的检测	唐瑞仁(214)
10.1 饱和有机相中元素定量分析	(215)
10.2 有机相中水分测定	(216)
10.3 有机相的波谱分析方法及应用	(218)
第 11 章 萃取平衡机理研究	唐瑞仁(243)
11.1 萃合反应研究方法	(243)
11.2 典型萃取平衡机理研究	(248)
第 12 章 萃取动力学研究方法	曾 理(266)
12.1 概述	(266)
12.2 “微观层面”的萃取动力学研究方法	(267)
12.3 “宏观层面”的萃取动力学研究方法	(279)
12.4 萃取动力学研究过程实例	(281)
第 13 章 萃取过程的开发	张启修(288)
13.1 有机相中各组分的选择	(289)
13.2 溶剂的预处理	(292)
13.3 萃取及反萃过程平衡等温线测定方法	(294)
13.4 确定逆流萃取级数的迈克-齐利图解法	(298)
13.5 串级试验	(299)
13.6 萃取过程开发步骤	(304)
第 14 章 串级工艺设计	张启修(311)
14.1 逆流萃取的计算	(311)
14.2 阿尔德斯分馏萃取的计算公式	(313)
14.3 徐光宪分馏萃取串级理论基础	(313)