

长沙矿冶研究院、耒阳市焱鑫有色金属有限公司  
宁波太极环保设备有限公司及蒙自矿冶有限责任公司黄昌元等

资助出版

# 湿法冶金

Hydrometallurgy

# 环境保护

Environmental protection

# 冶金新材料

New metallurgical materials

□ 马荣骏 著



中南大学出版社  
[www.csupress.com.cn](http://www.csupress.com.cn)

长沙矿冶研究院、耒阳市焱鑫有色金属有限公司、宁波太极环保设备有限公司及蒙自矿冶有限责任公司黄昌元等资助出版

# 湿法冶金·环境保护·冶金新材料

马荣骏 著



中南大学出版社  
[www.csupress.com.cn](http://www.csupress.com.cn)

## 内容简介

本书是一本论文集，书中收集了马荣骏 123 篇论文。书中的论文属于当今重要的三个领域，即湿法冶金、环境保护及冶金新材料，其中一些论文的研究成果已用于工业生产，产生了显著的经济效益，一些成果产生了良好的环保与社会效益。该书的论文中，有综述、理论探讨及试验研究工作，其特点是具有创新性及实用性，很有参考价值，可供冶金、环保、材料专业的工程技术人员及高等院校有关专业的师生参考和应用。

### 图书在版编目(CIP)数据

湿法冶金·环境保护·冶金新材料/马荣骏著. —长沙：  
中南大学出版社, 2017. 6  
ISBN 978 - 7 - 5487 - 2699 - 9  
I . ①湿… II . ①马… III . ①冶金 - 文集 IV . ①TF - 53  
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 324611 号

### 湿法冶金·环境保护·冶金新材料

马荣骏 著

- 
- 责任编辑 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 长沙超峰印刷有限公司
- 
- 开 本 880×1230 1/16 □印张 37.5 □字数 1265 千字 □插页  
□版 次 2017 年 6 月第 1 版 □2017 年 6 月第 1 次印刷  
□书 号 ISBN 978 - 7 - 5487 - 2699 - 9  
□定 价 195.00 元
- 

图书出现印装问题，请与经销商调换

## 作者简介

About the Authors



马荣骏 教授级高级工程师(教授、博士生导师)，著名的冶金学家，我国湿法冶金的学术带头人、萃取冶金的创始人、优秀环境科学工作者及大洋矿产资源的研究先驱。1955年毕业于东北工学院(现东北大学)，1955—1958年于原捷克斯洛伐克布拉格查理大学及斯洛伐克 Košice 工业大学进行研究生学习。回国后分配到中国科学院长沙矿冶研究所(现长沙矿冶研究院)工作。在工作期间曾任课题组长、研究室主任及研究所所长等职务。

1988年先后被中南工业大学、东北工学院、湖南大学及湘潭大学聘为兼职教授，1986年被国家科委聘为有色金属专家组成员，1988年被湖南省政府聘为环保委员会顾问，1989年被冶金部北京联合环境评价公司聘为理事，并任该公司南方的法定代表人，1996年被湖南省环科院聘为首席兼职研究员。

从1958年起参加中国金属学会、中国有色金属学会、中国稀土学会、中国冶金环保学会及湖南省的上述学会和湖南省环境科学学会的活动，曾任学会的学委会委员、学委会副主任、理事、常务理事。多次参加国内外学术会议，曾被第一、二、三届国际湿法冶金学术会议聘为学术委员会委员，在担任湖南省环境工程分会副会长期间，组织及主持召开了五届湖南省环境工程学术会议。

在60余年(含返聘时间)矿冶研究工作中，涉及的研究领域为核燃料铀的冶金、湿法冶金、环境保护及冶金新材料，共完成了60余项冶金重点课题，指导完成了20余项环保科研项目及10余项冶金新材料科研工作。在作为课题负责人的工作中，有26项科研成果通过了省部级鉴定，获国家、冶金部及湖南省科学大会奖4项，国家科技进步二等奖2项，国家发明三等奖1项，省部级科技进步一等奖2项，二等奖5项，三等奖1项，四等奖3项，地市级科技进步一、二等奖各1项及获授权专利3项。这些成果在工业生产中，获得了显著的经济、环保及社会效益。

在其工作中，建立了复杂铀矿的综合回收新方法，研究了一些铀矿的浸出、重铀酸铵的沉淀及浸出、铀的萃取纯化及浸出渣的处理，进一步完善了核燃料铀的提取工艺；建立了一些金属的提取新工艺，利用湿法冶金方法，制备了冶金新材料，使溶剂萃取新技术在湿法冶金中得到了广泛应用，开拓成为湿法冶金中的独立“萃取冶金”分支，发展了湿法冶金学科。在环保领域中，重点研究了废水、废渣、废气的治理，变废为宝，加强了环境保护。

为了冶金工业的可持续发展，开辟新的矿产资源，在我国冶金界率先提出和开展了大洋矿产资源开发研究工作，代表冶金部及国家海洋局编写了第一份开发研究大洋矿产资源的可行性研究报告，为我国开发研究大洋矿产资源列为国家重点长远专题研究项目奠定了基础。

勤于耕耘，著书立说，撰写了 14 部冶金专题论述，在冶金界交流。正式出版了 12 部专著，其中获中南地区优秀专著奖 1 项、省部级优秀图书奖 1 项及国家级优秀图书奖 1 项。在国内外发表论文 230 余篇，多篇被评为优秀论文及被 EI、SCI 及 CA 收录。被聘为三部工具书的编委，在《中国冶金百科全书》(有色金属卷)中主编了湿法冶金分支，并撰写了书中 20 多个词条，在《溶剂萃取手册》及《湿法冶金手册》中，撰写了 8 章内容。

在 20 世纪 70 年代我国恢复学位制度后，是首批硕士研究生导师，80 年代又被国家学位委员会聘任为博士研究生导师，培养了 20 余名硕士研究生及博士研究生，经常被邀请参加博士论文答辩会及评审博士论文。

在工作单位多次被评为先进个人、优秀干部、模范及优秀党员。1978 年被冶金部评为先进工作者，并上了冶金部科学大会的光荣榜。1989 年被评为全国优秀环境科学工作者。1991 年起享受国务院政府特殊津贴。2000 年被斯洛伐克国家工程院选为外籍院士。为人正直、品德高尚、勤奋敬业、无私奉献，成就卓著，为国家做出了重要贡献。

#### 附：参见部分报刊、书籍上对作者的报道

1. 湿法冶金专家——马荣骏. 矿冶工程, 1985 年, 第 4 期, 48 页.
2. 张光斗. 中国工程师名人大全. 武汉: 湖北科技出版社(1991 年), 1083 页.
3. 湿法冶金及环境工程专家——马荣骏. 有色金属(季刊), 1992 年, 第 4 期, 76 - 79 页.
4. 中华人民共和国人事部. 新中国留学归国学人辞典. 武汉: 湖北教育出版社(1993 年), 400 页.
5. 功勋永不灭·精神照后人——记中国冶金及环境工程专家长沙矿冶研究院马荣骏教授. 科学中国人, 2000 年, 第 7 期, 15 页.
6. 献身科学, 硕果累累——记冶金及环境工程专家长沙矿冶研究院马荣骏教授. 中国冶金报, 2000 年, 10 月 27 日. 第 2 版.
7. 开拓创新, 无私奉献——记中国冶金及环境工程专家, 斯洛伐克国家工程院外籍院士, 长沙矿冶研究院马荣骏教授. 环境保护报. 2001 年 3 月 1 日. 第 1 版.
8. 科坛骏马——长沙矿冶研究院教授/博导, 马荣骏. 湖南日报, 2001 年, 7 月 2 日. 第 4 版.
9. 孟志中. 共和国功勋谱——功勋人物风采卷. 中国国际文化艺术出版社, 2007 年, 309 - 311 页.
10. 雷原. 中华功勋人物大典(当代卷 II). 北京: 中国国际传媒出版社, 2007 年, 172 - 178 页.
11. 李占军. 中华名人志(上). 北京: 中国文联出版社, 2011 年, 26 - 30 页.
12. 中国国际专家学者联谊会. 伟大旗帜(炎黄骄子名人志). 北京: 中国百科文库出版社, 2014 年, 404 - 406 页.
13. 中国科学技术协会. 中国科学技术专家传略, 工程技术, 有色金属卷 3. 北京: 科学出版社, 2015 年, 95 - 105 页.
14. 千勇. 二十世纪知名科学家成就概览. 化工、冶金与材料工程卷, 冶金工程与技术分册(二). 北京: 科学出版社, 2015 年, 221 - 232 页.
15. 正直、勤奋、无私奉献、成就卓著的科学家——马荣骏. 长沙矿冶研究院, 2015 年, 12 月.
16. 勤奋忘我 成就辉煌——记著名冶金学家、斯洛伐克国家工程院外籍院士马荣骏教授, 矿冶工程, 2017 年, 第 1 期, 128 - 131 页.

# 前言

Foreword

本书是从作者发表的 230 余篇论文中，收集的 123 篇论文。该书是应出版社之邀，由三个单位及一些朋友资助出版的三个重要领域，即冶金、环保、材料领域的论文集。

书中的论文种类有综述、理论探讨及试验研究工作，作者在撰写发表每篇论文时，注重了创新性及应用性，一些论文成果已用于工业生产，产生了显著的经济效益；一些论文成果产生了可贵的社会效益，并具有促进学科发展的作用。

本书出版的目的是给同行提供一份参考资料，期望对读者能有所裨益，该书也体现了作者一生从事冶金科研工作的研究轨迹。

作者衷心感谢长沙矿冶研究院杨应亮院长及黄晓燕教授、耒阳市焱鑫有色金属有限公司董事长石仁章先生和梁金凤女士、宁波太极环保设备有限公司董事长史汉祥先生及助理史跃展先生、云南蒙自矿冶有限责任公司总经理黄昌元先生。非常感谢他们对本书出版的大力支持与帮助。

由于作者水平所限，书中内容难免存在谬误，敬请读者批评指正。

还感谢陈志恒、马文骥、罗镜民、胡竹珍、邱电云在本书出版中的帮助。

作 者

2016 年 6 月

# 目录

Contents

## 第一部 湿法冶金

湿法冶金新发展	(3)
循环经济的二次资源金属回收	(16)
二次锌资源回收利用现状及发展对策	(21)
溶剂萃取的新进展及其在新世纪中的发展方向	(25)
21世纪生物冶金展望	(31)
神经网络在冶金工业中的应用	(35)
絮凝、凝聚的理论及应用	(39)
微生物絮凝剂及其研究与应用综述	(45)
我国石煤提钒的技术开发及努力方向	(50)
溶剂萃取的新发展——非平衡溶剂萃取	(56)
冠醚——溶剂萃取中的一类新萃取剂	(59)
A new approach to the development of new extractant for hydrometallurgy by selection from flotation agents	(67)
溶剂萃取中的乳化及三相问题	(70)
沉淀过程的理论和应用的新进展	(74)
三价铁离子在酸性水溶液中的行为	(78)
湿法冶金中二氧化硅的一些行为	(81)
电解质溶液的活度系数和渗透系数及其计算方法	(85)
溶剂化的量子化学及溶剂化数的测定方法	(90)
磷酸三丁酯萃取硝酸铀酰中磷和铁的行为	(94)
改进湿法炼锌工艺的新设想	(103)
生命周期评价在锌冶炼过程中的应用	(106)
生态环境友好锌材料及其清洁生产——我国锌工业的发展方向	(109)
The jarosite process—kinetic study	(113)
热酸浸出—铁矾法处理高铜高铁锌精矿的研究	(121)
黄铁矾法除铁动力学研究及应用(I)——草黄铁矾沉淀的研究	(131)
黄铁矾法除铁动力学研究及应用(II)——黄铁矾法除铁动力学	(137)
低污染钾铁矾法除铁	(142)

低污染钠、铵铁矾法除铁	(146)
热酸浸出—铁矾法除铁湿法炼锌工艺中锗的回收	(150)
热酸浸出针铁矿除铁湿法炼锌中萃取法回收铟	(156)
有机物对电积锌的影响	(159)
高镁硫化锌矿中镁的赋存状态及预处理脱镁的研究	(162)
磁场处理对活性氧化锌制备的影响及其机理探讨	(166)
某地锌精矿湿法冶炼的研究	(169)
含 Mn <sup>2+</sup> 硅氟酸铅溶液无隔膜电积致密铅的研究	(175)
含铜金精矿处理工艺研究——含铜金精矿的性质及沸腾焙烧	(180)
含铜金精矿沸腾焙烧浸出扩大试验	(183)
磁场在冶金中的应用和机理探讨	(189)
磁场效应在湿法冶金过程中应用热力学分析	(192)
磁场强化溶液蒸发的效果及机理	(195)
磁场效应对三氧化二砷结晶过程的影响	(198)
Crystallization of arsenious anhydride in magnetic field	(201)
硫酸溶液硫化沉砷过程及磁场对沉砷的影响	(205)
磁场效应对硫酸体系 TBP 萃取砷(V)的影响	(208)
磁场作用下三辛胺萃取钒的机理研究	(211)
新萃取剂 Moc <sup>TM</sup> —100TD 及其对铜的萃取	(214)
新萃取剂 Moc <sup>TM</sup> —100TD 萃取分离铜镍的研究	(217)
开发研究大洋锰结核的进展	(220)
海洋锰结核的处理方法	(224)
用液膜技术分离模拟海洋锰结核浸出液中的钴和镍	(228)
Research on the mechanism of mass transfer in the separation of Cu(Ⅱ), Co(Ⅱ), Ni(Ⅱ) with liquid membrane	(230)
The behaviour - structure relations in the extraction of cobalt(Ⅱ), nickel(Ⅱ), copper(Ⅱ) and calcium(Ⅱ) by monoacidic organo - phosphorus extractants	(235)
用某些有机磷酸萃取钴的比较研究	(241)
The recovery of tungsten from alkaline leach liquors by strongly basic anion exchange resin YE32	(244)
锡和锑的溶剂萃取	(250)
N1923 萃取回收钛白水解废酸中的钛——萃取参数的研究	(256)
叔胺萃取钨的试验研究	(259)
从钼精矿压煮液萃取钼、铼	(269)
用二烷基乙酰胺从辉钼矿氧化焙烧烟气淋洗液中萃取回收铼	(276)
Recovery of molybdenum and rhenium by solvent extraction	(286)
用溶剂萃取技术从含微量金的废液中回收金	(293)
细菌浸矿及其对锰矿浸出的研究进展	(297)
酰胺型 A101 萃取剂及其应用	(303)

The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium .....	(307)
一些取代酰胺萃取钽铌的研究 .....	(313)
用 N, N 二混合基乙酰胺萃取分离铌钽 .....	(318)
用酰胺型萃取剂 A101 和 A404 萃取铌 .....	(326)
用 MOC <sup>TM</sup> —100TD 新萃取剂萃取 La(Ⅲ) 及 Ce(Ⅲ) 的研究 .....	(332)
在磁场作用下用乙酰胺(A101)萃取稀土元素 .....	(337)
用液膜萃取从稀土浸出液中提取稀土的研究 .....	(340)
稀土碳酸盐的组成、结构与应用 .....	(344)
$\text{RE}^{3+}-\text{NH}_4^+-\text{CO}_3^{2-}$ 体系的研究 .....	(348)
混合稀土碳酸盐晶型沉淀的制备 .....	(352)
晶型稀土碳酸盐的制备及其在提取稀土中的应用 .....	(355)
Synthesis and structure of hydrated lanthanum carbonate .....	(358)
Synthesis of hydrated lutetium carbonate .....	(361)
Synthesis and structure of hydrated europium carbonate .....	(363)
Synthesis and structure of hydrated terbium carbonate .....	(366)
Synthesis and structure of hydrated neodymium carbonate .....	(369)
Synthesis of a crystalline hydrated basic ytterbium carbonate, $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2.17\text{CO}_2 \cdot 6.17\text{H}_2\text{O}$ .....	(372)
Precipitation and characterization of cerous carbonate .....	(375)
Studies on mathematical model for in situ leaching of ionic type rare earth ore .....	(378)
Research progress of in situ leaching and its mathematical model .....	(382)
水合稀土碳酸盐的红外光谱 .....	(387)
实验条件对减压膜蒸馏法脱除水溶液中 MIBK 的影响 .....	(391)

## 第二部 环境保护

我国钢铁工业废水治理概况及其展望 .....	(397)
黑色冶金厂二氧化硫污染模式及排放量的计算 .....	(403)
环境评价中的河流水质模型 .....	(408)
离子交换及其在废水处理中的应用 .....	(415)
膜分离及其在废水治理中的应用 .....	(419)
运用动力学模型研究盐度对厌氧生物的抑制作用 .....	(423)
冶金工业中含油废水的处理 .....	(428)
高炉煤气洗涤水的治理 .....	(432)
轧钢废水的治理 .....	(436)
冶金轧钢酸洗废水的利用 .....	(439)
液体聚合硫酸铁的制备及其性能研究 .....	(442)
固体聚合硫酸铁的制备及其特性研究 .....	(447)

硫化法与磁场协同处理含砷废水的研究	(451)
硫化砷渣氯化铜浸出及还原回收单质砷的实验研究	(454)
高炉出铁场烟尘的治理	(457)
炼钢烟尘的湿法处理	(461)
热酸浸出湿法炼锌中铁钒渣的处理方法	(465)
微电解法处理制糖及啤酒工业废水	(468)
铀、钍、稀土生产中放射性的污染与危害	(471)

### 第三部 冶金新材料

金属材料价键理论的发展与应用	(477)
金属电子理论在合金材料研究中的应用	(487)
湿法制备纳米级固体粉末材料的进展	(493)
对超细粉末团聚问题的探讨	(506)
人造金刚石及其合成理论探讨	(510)
银基电接触材料研究与应用的进展	(513)
电极用超细铜粉的制备及其研究进展	(521)
TiO <sub>2</sub> 的光催化作用及其研究进展(Ⅰ)	(526)
TiO <sub>2</sub> 的光催化作用及其研究进展(Ⅱ)	(531)
富勒烯碳分子的结构、性质与应用	(538)
湿法制备纳米级氧化铝粉	(541)
特殊形貌氧化锌开发及应用	(545)
四针状氧化锌晶须制备及其形貌控制	(548)
锂离子电池及其正极材料的研究进展	(551)
锂离子电池负极材料的研究及应用进展	(557)
改善 LiFePO <sub>4</sub> /C 电池高温循环容量下降的研究进展	(564)
Pb - Ag - Ca 三元合金机械性能的研究	(570)
铅银钙合金阳极的电化学行为	(574)
生命周期评估(LCA)与生态环境材料开发	(577)
附：马荣骏的全部著作	(581)

# **第一部分**

# **湿法冶金**



# 湿法冶金新发展<sup>\*</sup>

**摘要:**根据收集的资料及多年的研究结果,系统地总结了湿法冶金中的新技术,分别阐述了浸出(加压浸出、活化浸出、细菌浸出、原地浸出)、溶剂萃取、离子交换、膜分离及电解方面的新发展与新技术,特别介绍了湿法制备粉体材料,并提出了湿法冶金的研究与应用方向。

## New development of hydrometallurgy

**Abstract:** The new developments of hydrometallurgical technology are systematically summarized. The new technologies and new processes about leaching (pressurized leaching, active leaching, bacterial leaching, in-situ leaching), solvent extraction, ion exchange, electrolysis and membrane separation are expounded, respectively. The recent development status for preparing powder materials by wet method are especially introduced. The new direction for research and application of hydrometallurgy is also presented.

追溯历史,在公元前206年,也就是在西汉时期,就有了用胆矾法提取铜。多少年来,湿法冶金技术发展缓慢,只是作为火法冶金的一个辅助手段而存在。直到19世纪它才得到快速发展,20世纪逐渐成为冶金学科中的一个独立分支,进而成为重要的二级学科。

湿法冶金理论主要是依靠化学理论发展起来的,现在虽然还是以化学理论为基础,但是由于学科交叉、互相渗透,它与地球科学、矿物学、物理学及一些工程科学都有关系<sup>[1-7]</sup>。湿法冶金与各类学科间的关系如图1所示。

湿法冶金技术得到长足发展主要缘于它在以下几方面的优势:

(1)可以处理低品位物料,包括低品位原生硫化矿、氧化矿、表外矿及废弃的尾矿,并可对一些低品位二次资源中的有价金属进行回收;

(2)可以处理复杂矿石,包括一些低品位复杂矿石及大洋锰结核,能够有效回收其中的各种有价金属;

(3)可以提高资源的综合利用率,在提取精矿中

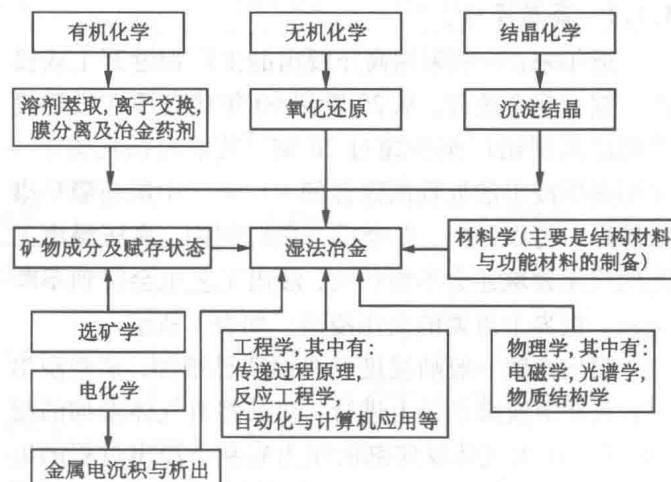


图1 与湿法冶金相关联的学科

主金属的同时,可以回收一些伴生的稀贵金属(Au, Ag及铂族金属)及稀散金属;

(4)劳动条件较好,有利于环保,较容易实现清洁生产;

(5)引入了其他一些学科的理论与新技术,相关

\* 该文首次发表于《湿法冶金》,2007年,第1期,1~12页。

学科的发展也促进了它的发展。

纵观湿法冶金的作用以及它所提取的金属之多(如图2所示),足以反映出它在冶金学中的地位及在学科发展及国民经济发展中的作用。



图2 湿法冶金技术提取的金属

## 1 湿法冶金中的新发展

湿法冶金主要工艺过程包括:矿石原料预处理;矿石原料浸出;固液分离;溶液净化、富集及分离;从溶液中回收化合物或金属。近些年来,湿法冶金技术发展较快,目前最为主要的新发展分述于下。

### 1.1 浸出工艺的新发展

#### 1.1.1 高压浸出<sup>[5-8]</sup>

近年来,一些采用高压浸出的工厂相继开工或投产。据不完全统计,从20世纪90年代到现在已经投产的高压浸出厂至少超过20家,其中包括我国第1个用高压浸出法处理高镍锍的工厂——中国新疆阜康冶炼厂。可以预料,在今后一段时间内,高压浸出工艺的应用领域还会不断扩大,浸出工艺也会得到不断完善。世界上重要的高压浸出厂如表1所示。

浸出速度一般随温度升高而明显增加,某些浸出过程需在溶液沸点以上进行。对某些有气体参加的浸出过程,增大气体反应剂的压力有利于浸出过程的进行,这种在高温高压下的浸出称为高压浸出或压力溶出。高压浸出分为高压氨浸、高压碱浸、高压酸浸。高压浸出在高压釜内进行,高压釜的工作原理及结构与机械搅拌浸出槽的相似,但更耐高压,密封良好。高压釜有立式及卧式2种,卧式釜的结构如图3所示。

卧式高压釜的材质要求能承受一定的温度及压力,并耐磨及抗腐蚀。工业上有单体釜及串级釜之分。串级釜一般分成数个室,矿浆连续溢流通过每个室,每室有单独的搅拌器。目前,应用在冶金工业中的高压釜其工作温度能达到230℃左右,工作压力达到2.8 MPa。

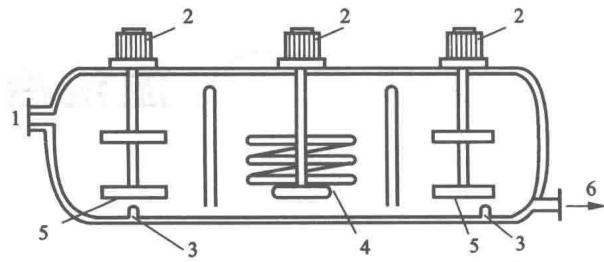


图3 卧式高压釜结构示意图

1—进料; 2—搅拌器与马达; 3—氧气入口;  
4—冷却管; 5—搅拌器; 6—卸料

高压浸出是强化浸出的重要方法之一。过去,由于设备(高压釜)制造复杂及材质腐蚀问题不易解决,其发展遇到了一定困难。而今天制造业的发展及耐腐蚀材料的出现,上述困难大大减小,高压浸出得到了快速发展。目前高压浸出最受关注的是:硫化铜精矿的高压浸出;硫化锌精矿的高压浸出;钨、钼矿的高压浸出;镍、钴矿的高压浸出;铝土矿的高压水化学法生产氧化铝;铂族金属的加压浸出及难处理金矿的加压浸出等。

#### 1.1.2 流态化浸出<sup>[6]</sup>

流态化浸出设备简单、效率高,其工作原理如图4所示。矿物原料从加料口进入浸出塔,浸出剂由喷嘴连续喷入浸出塔。在塔内,由于浸出剂的线速度超过临界速度,因而固体物料发生流态化,形成流态化床。在床内,两相间传质及传热条件良好,浸出反应迅速发生。浸出液流到扩大段时,流速降低到临界速度以下,固体颗粒沉降,清液则从溢流口流出。为保证浸出时的温度,浸出塔可通过夹套通蒸汽加热,亦可用其他方式加热。

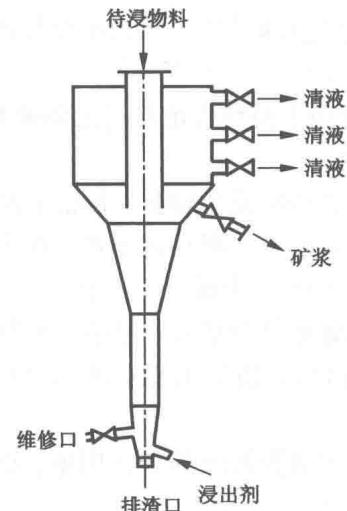


图4 流态化浸出塔示意图

表1 世界上高压浸出的工厂

序号	公司或厂名	原料种类	设计能力	投产日期
1	加拿大萨斯喀切温(Fort Saskatchewan)	硫化镍精矿, 镍锍	产镍 24900 t/a	1954 年
2	美国加菲尔德厂(Garfield, Utah)	钴精矿		已关闭
3	美国弗雷德里克厂(Fredericktown)	铜镍钴的硫化物		已关闭
4	美国阿马克斯镍港精炼厂(Amax Nickel Refining Co. Part Nickel Refinery)	古巴毛阿的镍钴硫化物, 含钴镍锍		1954 年投产, 1974 年改建
5	古巴毛阿镍厂(Moa Bay Nickel Plant)	含镍红土矿		1959 年
6	芬兰奥托昆普公司哈贾瓦尔塔精炼厂(Outokumpu Harjavalta Refinery)	镍锍	产镍 17000 t/a	1960 年投产, 1981 年改建
7	澳大利亚西部矿业公司克温那那厂(Western Mining at Kwinana)	镍锍	产镍粉 3000 t/a	1969 年
8	南非英帕拉铂公司(Impala Platinum Ltd.)	含铜镍锍		1969 年
9	南非吕斯腾堡精炼厂(Rustenburg Refinery)	含铜镍锍	125 t/d	1981 年
10	加拿大科明科公司特雷尔厂(Trail Cominco)	锌精矿	处理精矿 188 t/d	1981 年
11	加拿大蒂明斯厂(Kidd Creek, Timmins)	锌精矿	处理精矿 100 t/d	1983 年
12	南非西部铂厂(Western Platinum)	含镍铜锍	12 t/d(60 t/d)	1985 年(1991 年)
13	美国麦克劳林金矿(McLaughlin Gold Mine)	金矿	2700 t/d	1985 年
14	巴西桑本托矿(San Bento Mineracao)	金精矿	240 t/d	1986 年
15	美国巴瑞克梅库金矿(Barrick Mercur Gold Mine)	金矿	680 t/d	1988 年
16	美国格切尔金矿(Getchell Gold Mine)	金矿	2370 t/d	1989 年
17	南非巴普勒兹铂厂(Barplats Platinum)	含铜镍锍	3 t/d	1989 年
18	美国巴瑞克哥兹采克厂(American Barricks Goldsteike Mill)	金矿	1360 t/d	1990 年
19	南非诺森铂厂(Northon Platinum)	含铜镍锍	20 t/d	1991 年
20	德国鲁尔锌厂(Ruhr-Zink)	锌精矿	300 t/d	1991 年
21	加拿大坎贝尔金矿(Campbell)	金精矿	70 t/d	1991 年
22	巴布亚新几内亚波格拉金矿(Porgera Gold)	含金黄铁矿精矿	2700 t/d	1992 年
23	中国新疆阜康冶炼厂	含铜镍锍	产镍 2000 t/d	1993 年
24	希腊奥林匹斯金矿(Olympias Gold Mine)	含金砷黄铁矿, 金矿	315 t/d	建设中
25	巴布亚新几内亚里尔厂(Lihir)	金矿	13250 t/d	建设中
26	加拿大哈得逊湾矿冶公司(Hudson Bay Mining and Smelting Co.)	锌精矿, 铅锌精矿	处理精矿 21.6 t/d	1993 年

流态化浸出的特点是：溶液在塔内的流动近似于活塞流，容易转换，易实现多段逆流浸出；相对于搅拌浸出，颗粒磨细作用小，因而对浸出后的固态产品的粒度控制有利；流态化床内有较好的传质和传热条件，因而有较快的反应速度和较大的生产能力。据报道，在锌湿法冶金过程中，采用流态化浸出，其单位生产能力比机械搅拌浸出时大 $10\sim17$ 倍。特别是在有氧参与的浸出过程（如金的氯化浸出）中，先将矿石与浸出剂加入塔内，然后从底部鼓入氧（或空气），利用气流使矿料形成气-液-固3相流态化床，其传质效果更好。

流态化的原理和设备不仅可用于浸出过程，也可用于其他有固相参加的过程，如置换过程等。据报道，在流态化反应器中对 $ZnSO_4$ 溶液锌粉置换除铜镉时，其生产能力比机械搅拌的高 $8\sim10$ 倍。

### 1.1.3 管道浸出<sup>[9]</sup>

管道浸出的简单设备及工作原理如图5所示。

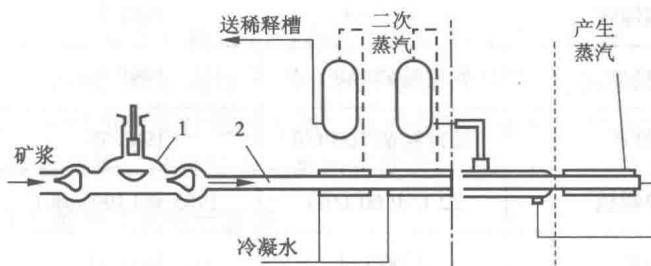


图5 管道浸出器工作原理示意图

1—隔膜泵；2—反应管

混合好的矿浆通过隔膜泵以较快速度（ $0.5\sim5\text{ m/s}$ ）进入反应管，反应管外有加热装置对矿浆加热，反应管前部主要利用已反应的矿浆的余热加热，后部则用高压蒸汽或工频感应加热。矿浆在沿管道流动过程中逐步升温并发生反应。管道反应器的特点是矿浆流动快速，管内处于高度紊流状态，传质及传热效果良好，温度高，因而浸出效率较高，一般反应时间远比搅拌浸出时间短。这一技术在铝土矿浸出制备氧化铝中得到了大规模应用。

### 1.1.4 活化浸出<sup>[10]</sup>

(1) 机械活化浸出。机械活化属于新兴的边缘学科——机械化学的一部分。在机械力的作用下，矿物晶体内部产生各种缺陷，处于不稳定的能位较高的状态，相应地其化学反应活性较大。早在20世纪20年代，人们在研究磨矿后晶体的活性时就发现，磨矿所消耗的能量不是全部转化为热能或表面能，而是有 $5\sim10\%$ 储存在晶格内，使晶体的化学活性增加。这种活化方法迅速扩展到钨、钼矿物强化浸出过程的研究

之中，国内外学者在这方面都取得了较多的研究成果。

通过机械活化，矿物的浸出速度和浸出率都有大幅度提高，反应表观活化能明显降低，这种效果已引起冶金工作者的极大兴趣，并已将其用于活化所有有固相参与的反应过程，如浸出过程、合金化过程、工程材料的合成过程、非晶态材料的制备过程等。

(2) 其他活化浸出法。其他方法有超声波活化、热活化、辐射线活化、添加催化剂活化等。这些方法都能强化浸出过程，但大都没有实现大规模工业应用，都有待进一步研究。

### 1.1.5 细菌浸出<sup>[11-16]</sup>

细菌浸出也是很早就提出来的一种方法，但由于其动力学过程缓慢，再加上适宜的菌种稀少，所以其发展迟缓，以至于长期被束之高阁。近年来有3个方面的原因使细菌浸出得到了充分重视：

(1) 生物学科的飞速发展，给寻找、培养适合要求的菌种提供了可能；

(2) 资源贫化、易处理矿石越来越少。尽管细菌浸出周期较长，但它可以从尾矿、贫矿中回收有价金属；

(3) 能源短缺，环保要求提高。细菌浸出能耗低，可以减少污染甚至没有污染，容易实现清洁生产，符合绿色冶金的要求。

细菌浸出又称微生物冶金，它在工业生产上已成功地应用于从废石、低品位矿石及硫化矿精矿中提取Cu, U和贵金属，以及Mn, Ni, Co, Sn, Sb, Mo, Bi, V, Ga和Ge等金属及处理大洋结核。

细菌浸出机理是利用细菌自身的氧化或还原性使矿物中某些组分得到氧化或还原，进而以可溶或沉淀形式与原物质分离，此即细菌浸出的直接作用；或者依靠细菌的代谢产物（有机酸、无机酸和三价铁离子）与矿物发生反应，使有用组分进入溶液，此即细菌浸出的间接作用。细菌对硫化矿物的直接作用与间接作用机理见图6。

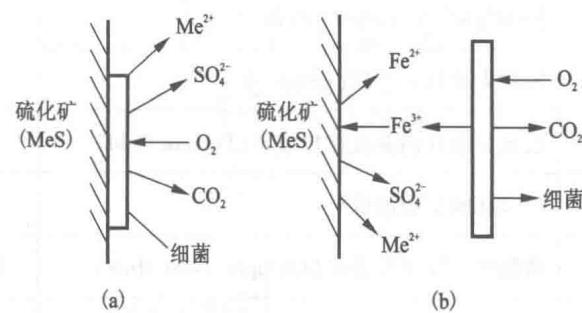
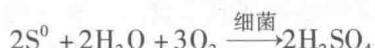


图6 细菌作用于硫化矿物的机理示意图

(a) 细菌浸出的直接作用；(b) 细菌浸出的间接作用

用反应式表示，直接作用的反应为：

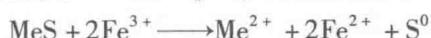


间接作用的反应是：

(1)  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{S}^0$  经细菌氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ：



(2) 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  氧化硫化矿：



(3)  $\text{Fe}^{2+}$  再被细菌氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{S}^0$  被氧化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Fe}^{3+}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  再去氧化  $\text{MeS}$ ，如此周而复始，循环不断。

细菌浸出过程中，起关键作用的是细菌。目前发现和使用的细菌如下：



这些浸矿细菌远远满足不了浸矿的要求，所以寻找、培养耐高、低温，适应温度变化，浸矿速度快，易得到、易培养的细菌是细菌浸矿研究的关键问题。在细菌浸矿机理方面，由于直接作用和间接作用不能很好地解释细菌浸出的实际问题，随着研究工作的深入，现在又用电化学及生物化学来解释细菌浸出的化学过程，这是机理研究的新发展，在这方面还需要不断地进行工作。

### 1.1.6 原地浸出<sup>[17-19]</sup>

原地浸出简称地浸，国外也称化学采矿、无井采矿。自然条件下，矿石不经开采，于原地通过浸出剂的选择性化学反应溶解矿石中的有价金属，然后收集溶液从中提取有价金属。该法集采、选、冶于一体，具有很多优点：

- (1) 基建投资少，建设周期短，生产成本低，劳动强度小；
- (2) 不必建造和管理尾矿堆及废石堆；
- (3) 从根本上改变了劳动条件、卫生条件，增加了生产人员的安全性；
- (4) 使繁重的采选工作“工厂化”“化学化”及“自动化”；
- (5) 可充分利用资源，对规模小、埋藏深、品位低的矿体，采用常规方法开采很不经济，而用地浸法则

可获得一定的经济效益；

(6) 有利于环境保护，基本上不破坏农田和山林，不改变矿山面貌，不破坏植被，能满足清洁生产的要求。

但地浸法也有它一定的局限性：

(1) 只适用于具有一定地质、水文地质条件的矿床；

(2) 如果矿化不均匀，矿层各部位的矿石胶结程度和渗透性不均匀，则矿石中有价金属浸出较难；

(3) 浸出剂可能对地下水造成污染，有时需要对地下水进行治理与复原。

尽管原地浸出有诸多缺点，但其优点也是显而易见的，所以越来越受重视，目前已应用于铀矿、铜矿、金矿的开采中。在其他有色金属、稀有金属、稀土的提取中，其应用前景也很广阔。长沙矿冶研究院在“九五”期间承担的用地浸法开采风化淋积型稀土矿的课题，经国家验收，达到了国内外领先水平，已被国家作为重点项目推广。

### 1.2 溶剂萃取工艺的新发展<sup>[5, 20-23]</sup>

溶剂萃取技术作为一种分离技术已得到广泛应用。溶剂萃取的实质是利用溶质在2种不同溶液或部分互溶的液相之间的分配比不同来实现溶质之间的分离或提纯。由于它具有选择性高、分离效果好、易于实现大规模连续化生产的优点，早在二次世界大战期间就为先进国家所重视。经过50多年的发展，现在已在有色金属湿法冶金、化工、原子能工业等领域中得到大规模应用。如，有色金属铜、镍、钴，稀有高熔点金属锆、铪、铌、钽、钨、钼、钒，稀散金属铟、锗、镓、铊、铼以及稀土金属的分离提纯；化工产品的分离与提纯；核燃料的前后处理。而且在工业上都获得了非常好的效果。

根据国内外文献资料，结合多年科研与实践经验，笔者粗浅地认为：对于传统的溶剂萃取，还应该不断地筛选及合成高效价廉的萃取剂；完善现有萃取工艺，扩大应用范围；开拓新设备；深化萃取理论研究。

#### 1.2.1 反胶团溶剂萃取(RMSE)

反胶团溶剂萃取(Reverse micelle solvent extraction)是当今极受重视的萃取新技术。在生物化工中，若使用传统的溶剂萃取技术分离蛋白质及酶，则易使它们变性，而采用反胶团溶剂萃取技术，既能保证它们不被有机试剂破坏，又能获得高萃取率，所以得到了广泛应用。也有人采用该法分离金属元素。

当水溶液中表面活性剂浓度超过一定值(称为临界胶束浓度)时，表面活性剂单体聚集成胶团(也称胶束)。在胶团中，表面活性剂的非极性端向内聚集在一