前　言

近20多年来，随着科学技术和经济建设的迅猛发展，各国对矿产资源的需求量与日俱增，矿产资源开采量翻番的周期愈来愈短。易采易选的单一富矿愈来愈少，其开采量所占比重越来越小；嵌布粒度细、品位低的难选复合矿的开采量愈来愈大，其所占比例越来越大。矿产品加工部门和用户对矿产品的品种和质量要求愈来愈高，对矿产品加工过程中的环保要求也越来越高。为了满足国民经济各部门对矿产品的需求，矿物工程学科承受着越来越大的压力，因此，在完善原有的重力选矿、浮选和磁电选矿等物理选矿法的同时，急切要求发展新的分选效率、经济效益和环保效益更高的选矿方法。正因如此，近20年来，化学选矿法及化学选矿和物理选矿的联合流程得到了迅速的发展。

为适应我国选矿工程学发展的需要，在总结国内外化学选矿生产实践的基础上，结合近10几年来进行“化学选矿”教学和自身的科研实践，对原编的“化学选矿”讲义进行了增删和充实，写成了这本“化学选矿”专著。

本书阐述了化学选矿的特点，论述了化学选矿过程各作业（包括焙烧、浸出、固液分离、浸液净化和化学精矿生产等）的基本原理和工艺，简略介绍了各作业所用的主要设备，并结合我国矿产资源的特点，较系统地介绍了有关铀、钨、铜、金、钽铌、难选中矿、离子吸附型稀土矿和非金属矿物原料的化学选矿实践。

本书写作过程中，得到了中南工业大学胡为柏教授、胡熙庚教授、中国有色金属学会余兴远教授的热情鼓励和大力支持，许多厂矿、研究院所为本书提供了宝贵资料和数据，作者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，时间较仓促，书中缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

作　者

目　录

绪论……1

1. 矿物原料的焙烧……6

1.1 焙烧的理论基础……6

1.2 氧化焙烧与硫酸化焙烧……8

1.3 还原焙烧……17

1.4 氯化焙烧……30

1.5 钠盐烧结焙烧……46

1.6 煅烧……47

2. 矿物原料浸出……52

2.1 概述……52

2.2 浸出过程的理论基础……55

2.3 常压酸法浸出……72

2.4 常压碱法浸出……82

2.5 盐浸……91

2.6 氯化浸出……99

2.7 细菌浸出……103

2.8 热压浸出……109

2.9 浸出工艺……119

3. 固液分离……128

3.1 概述……128

3.2 重力沉降分离法……129

3.3 过滤分离法……138

3.4 离心分离法……154

3.5 固液分离工艺……156

4. 离子交换吸附净化法……169

4.1 概述……169

4.2 离子交换树脂……170

4.3 离子交换吸附的化学过程……187

4.4 活性炭及其吸附机理…… 196
4.5 离子交换吸附工艺…… 200
5. 有机溶剂萃取净化法…… 212
5.1 概述…… 212
5.2 萃取剂及萃取机理…… 216
5.3 影响萃取过程的主要因素…… 242
5.4 萃取工艺…… 250
6. 化学沉淀法净化和生产化学精矿…… 273
6.1 概述…… 273
6.2 分步水解法…… 273
6.3 络合水解法…… 280
6.4 难溶盐沉淀法…… 282
7. 物理选矿法净化和生产化学精矿…… 290
7.1 概述…… 290
7.2 焙烧渣和浸出渣的处理…… 290
7.3 浸出—沉淀—浮选工艺…… 295
7.4 离子浮选…… 299
8. 金属沉积法净化和生产化学精矿…… 306
8.1 概述…… 306
8.2 金属置换沉积法…… 306
8.3 电解沉积法…… 314
9. 钨矿物原料的化学选矿…… 338
9.1 概述…… 338
9.2 钨粗精矿除杂…… 338
9.3 低品位钨矿物原料的化学处理…… 342
10. 铀矿物原料的化选…… 366
10.1 概述…… 366
10.2 铀矿石浸出…… 370
10.3 铀浸出液的净化…… 374
10.4 铀化学精矿的生产…… 389
11. 铜矿物原料的化学选矿…… 395
11.1 概述…… 395

11.2 酸法浸出铜矿物原料 …… 396
11.3 氨浸铜矿物原料 …… 400
11.4 高价盐浸出铜矿物原料 …… 405
11.5 离析-浮选法 …… 413
12. 金矿物原料的化学选矿 …… 423
12.1 概述 …… 423
12.2 混汞法提金 …… 425
12.3 氰化法提金 …… 431
12.4 硫脲法提金 …… 442
12.5 炭浆法和矿浆树脂法提金 …… 447
12.6 高温氯化法提金 …… 453
13. 钽铌矿物原料的化学选矿 …… 457
13.1 概述 …… 457
13.2 低品位钽铌矿物原料的富集 …… 459
13.3 钽铌富集物的分解与分离 …… 463
14. 难选中矿的化学选矿 …… 468
14.1 铜中矿的化学选矿 …… 468
14.2 铋中矿的化学选矿 …… 470
14.3 难选锡中矿的化学选矿 …… 472
15. 离子吸附型稀土矿的化学选矿 …… 476
15.1 概述 …… 476
15.2 离子吸附型稀土矿的化学选矿 …… 477
15.3 混合型稀土风化壳矿石的选别 …… 488
16. 非金属矿物原料的化学选矿 …… 491
16.1 石墨精矿的化学处理 …… 491
16.2 金刚石精矿的化学处理 …… 492
16.3 高岭土精矿的化选除杂 …… 492
16.4 磷矿的化学选矿 …… 493
主要参考文献 …… 494

绪　论

近20多年来，矿物工程学获得了极其迅速的发展，为了解决人类面临的资源、能源和环境保护等问题，在矿物加工领域内发展了许多新的分选方法和分选工艺。目前除利用矿物物理性质的差异进行物理分选外，物理选矿法和化学选矿法的联合流程得到了普遍的重视和应用。事实证明，突破原有的物理选矿方法，单独使用化学选矿法或将其与物理选矿法组成联合流程，是解决矿物资源贫、细、杂等难选课题和使未利用资源资源化的重要途径。随着人类对自然矿物资源需求量的不断增长，为了在现有技术、经济条件下最大限度地综合利用矿物资源，提高矿物加工过程的经济效益和环境效益，一种处理矿物原料的新工艺——“化学选矿法”就应运而生了。随着社会生产和科学技术的不断进步和发展，化学选矿的应用范围愈来愈广，其方法和工艺也愈益完善。

化学选矿是基于矿物和矿物组分的化学性质的差异，利用化学方法改变矿物组成，然后用相应方法使目的组分富集的矿物加工工艺。它是处理和综合利用某些贫、细、杂等难选矿物原料的有效方法之一，也是使未利用资源资源化和解决三废（废水、废渣和废气）处理、变废为宝及保护环境的重要方法之一。在处理对象与目的方面，它与物理选矿法相同，都是处理矿物原料和使组分富集、分离及综合利用矿物资源，但其应用范围较物理选矿法宽，除处理难选原矿外，还可处理物理选矿的中间产品，物理选矿的尾矿、粗精矿、混合精矿及可从三废中回收有用组分。而在方法原理及产品形态方面，化学选矿法与物理选矿法完全不同。物理选矿是仅利用矿物物理性质的差异而不改变矿物组成的矿物分选过程，用的是物理方法，而化学选矿则是利用矿物和矿物组分化学性质的差异而改变矿物组成的分选过程，用的是化学方法。前者得到矿物精矿，后者则得到化学精矿，通常这两种精

矿均需送冶炼处理才能得到金属。化学选矿法在原理上与处理矿物精矿的经典冶金（水法或火法）有许多相似之处，都是利用化学、物理化学和化工的基本原理解决矿物加工中的有关工艺问题，但其处理对象、产品形态和具体工艺又有很大差异。化选处理的矿物原料，一般有用组分的含量低，杂质含量高，组成复杂，各组分共生关系密切，一般只得到供冶炼处理的化学精矿。冶炼处理的原料一般为选矿的精矿，组成简单，有用组分含量高，得到的产品为供用户使用的纯金属。因此化学选矿过程较冶金过程承受更大的经济上和技术上的“压力”，它必须采用有别于冶金常用的工艺和方法，才能在处理低价值的难选矿物原料中取得经济效益，这样就形成了化学选矿自身的独特工艺和方法。故不可将化学选矿和冶金等同起来，化学选矿是介于原物理选矿与冶金间的过渡性学科，是组成现代矿物工程学的重要内容之一。

化学选矿与物理选矿及冶炼的关系如图0.1所示。

典型的化学选矿过程的原则流程图如图2所示。从图0.2可知，化学选矿过程一般包括六个主要作业：

1．原料准备：包括矿物原料的破碎筛分、磨矿分级、配料混匀等作业，目的是使物料碎磨至一定的粒度，为后续作业准备细度、浓度合适的物料或混合料，以使物料分解更完全。有时还需用物理选矿方法除去某些有害杂质，使目的矿物预先富集，使矿物原料与化学试剂配料、混匀，为后续作业创造较有利的条件。

2．焙烧：焙烧的目的是使目的组分矿物转变为易浸或易于物理分选的形态，使部分杂质分解挥发或转变为难浸的形态，且可改变原料的结构构造，为后续作业准备条件。焙烧产物有焙砂、干尘、湿法收尘液和泥浆，可据其组成及性质采用相应方法从中回收各有用组分。

3．浸出：可据原料性质和工艺要求，使有用组分或杂质组分选择性地溶于浸出溶剂中，从而使有用组分与杂质组分相分离或使有用组分相分离。一般条件下是浸出含量少的组分。浸出时可直接浸出矿物原料，也可浸出焙烧后的焙砂、烟尘等物料。

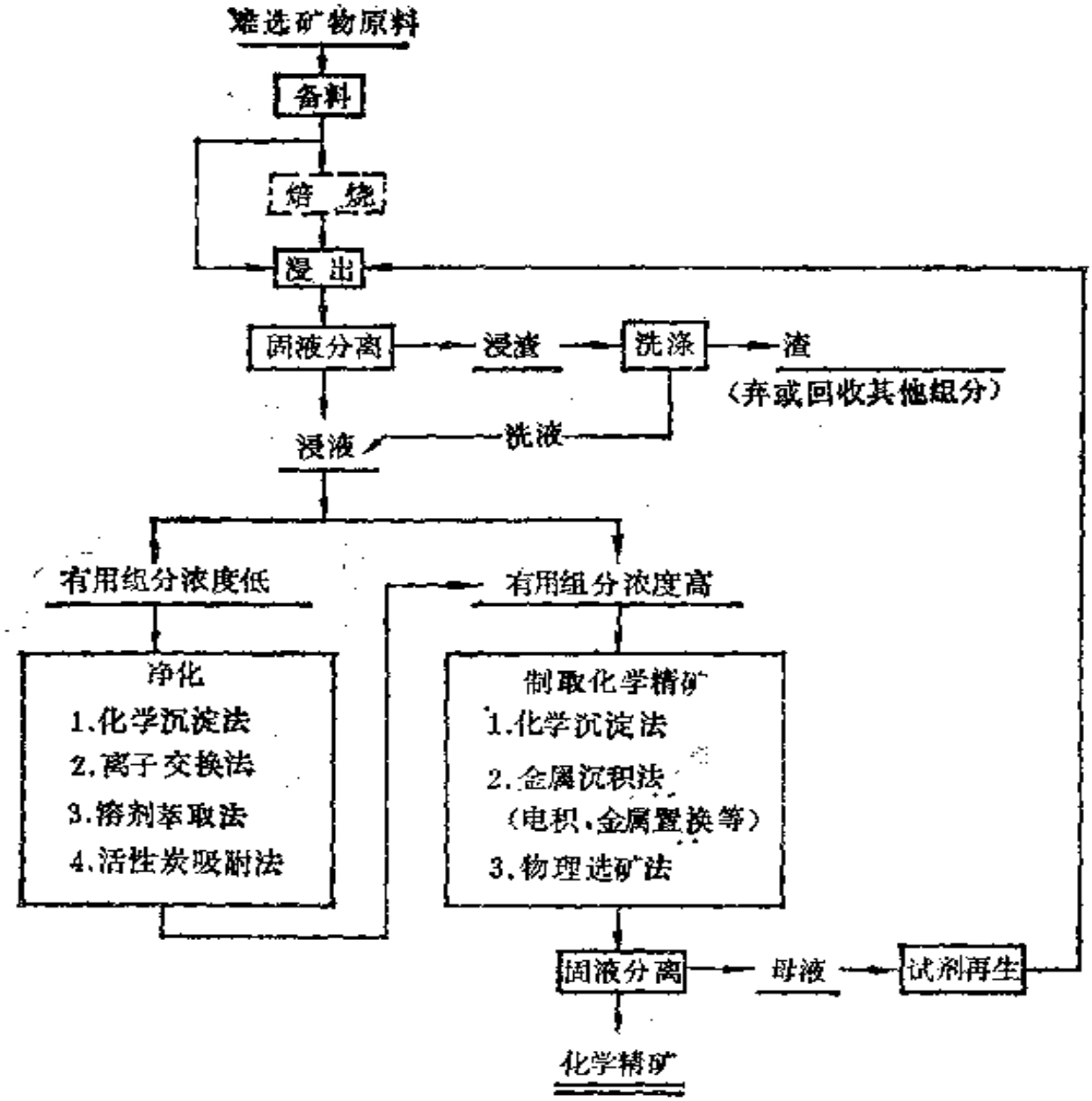


图 0.2　化学选矿的原则流程图

采用化学沉淀法、离子交换法或溶剂萃取法等进行净化分离，以除去杂质，得到有用组分含量较高的净化溶液。

6．制取化学精矿：从净化液中沉淀析出化学精矿一般可采用化学沉淀法、金属置换法、电积法和物理选矿法等。

有时可采用炭浆法、矿浆树脂法、矿浆直接电积法或物理选矿法直接从浸出矿浆中提取有用组分、省去或简化固液分离作业。有时也可采用上述方法将浸出、净化和制取化学精矿等作业组合在一起，以提高化选过程的技术经济指标。

浮选或磁选作业前有时采用酸或碱等化学试剂处理矿物原料以改变矿物表面性质的过程不应属于化学选矿的范畴，因其不改变矿物组成而仅改变矿物表面的物理化学性质，故一般将其从属于物理选矿过程进行讨论。但也有人认为这些改变矿物表面物理化学性质的化学处理过程仍应属于化学选矿的内容。

由于近20多年来的不断研究和实践，目前化学选矿已被成功地用于处理某些难选的黑色、有色、稀有金属和非金属矿物原料，如铁、锰、钛、铜、铅、锌、钨、钼、锡、金、银、钽、铌、钴、镍、铀、钍、稀土、磷、铝、石墨、金刚石、高岭土等矿物原料。除已大规模地用于从物理选矿尾矿、难选中矿、难选原矿、粗精矿、表外矿、废石等固体矿物原料中回收某些有用组分外，还可从矿坑水、洗矿水和海水中提取某些有用组分，其应用范围正日益扩大，现已成为处理某些难选矿物原料和治理三废的常规方法之一。

一个先进的方法、流程或工艺，除技术上先进外，经济上还必须合理。化学选矿法虽然是处理贫、细、杂等难选矿物原料和使未利用资源资源化的有效方法，综合利用系数也较高，但化学选矿过程需要消耗大量的化学试剂，因而在通常条件下应尽可能利用现有的物理选矿方法处理矿物原料，仅在用物理选矿法无法处理或得不到满意的技术经济指标时，才考虑采用化学选矿工艺。采用化学选矿工艺时，也应尽可能采用物理选矿和化学选矿的联合流程，即采用多种选矿方法和工艺，以期最经济合理地综合利用矿物资源。采用选矿联合流程时，物理选矿作业可位于化选作业之前，也可在其间或其后，这取决于原料特性和对产品形态的要求。此外，还应尽可能地采用闭路流程，使试剂充分再生回收和使水循环使用，以降低化学选矿的成本和减少环境污染，取得最好的经济效益、社会效益和环境效益。只有在化学选矿工艺具有明显的技术经济效益的前提下，才单独采用化学选矿工艺处理某些矿物原料，此时除设法降低试剂耗量、降低能耗外，还应同时考虑化选过程的三废处理问题。

1 矿物原料的焙烧

1.1 焙烧的理论基础

焙烧是在适宜的气氛和低于矿物原料熔点的温度条件下，使矿物原料中的目的组分矿物发生物理和化学变化的工艺过程。该过程通常是作为选矿准备作业，以使目的组分矿物转变为易浸或易于物理分选的形态。

焙烧反应为主要发生于固-气界面的多相化学反应，遵循热力学和质量作用定律，反应过程的自由能变化可用下式表示：

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT\ln Q \\ &= -RT\ln K + RT\ln Q \\ &= RT(\ln Q - \ln K) \end{aligned} \tag{1.1}$$

式中 ΔG——指定条件下的过程自由能变化，（焦·摩$^{-1}$）；

ΔG°——标准状态下的过程自由能变化；

R——理想气体常数(8.3143焦·开$^{-1}$·摩$^{-1}$)；

T—— 绝对温度(开)；

K——反应平衡常数；

Q——指定条件下，反应生成物与反应物的活度商。

根据式(1.1) 可知，虽然某过程的标准自由能变量为定值，但只要改变反应物和生成物的活度和反应温度，即可改变反应进行的方向。ΔG为过程反应温度和活度商的函数，而ΔG°仅为反应温度的函数，因此，可采用ΔG°值来比较相同温度条件下各反应过程自动进行的趋势。为了使用方便，常将各种热力学数据归纳成表或绘制成不同的曲线图来表示其间的函数关系，ΔG°-T 曲线即是其中常见的一种，焙烧过程常用ΔG°-T曲线表示各化合物的稳定性及估计各化合物在反应过程中的行为。必须指出，恒温恒压条件下判断过程能否自动进行的真正判据是ΔG，不是ΔG°，但ΔG°值能为我们预测反应能否自动进行提供最基本的条件。

焙烧这一多相化学反应过程可大致分为气体的扩散与吸附—化学反应两个步骤，其相应的速度常数K_D、K_K及总速度常数K与温度T的关系如图1.1所示。低温时，$K_K \ll K_D$，总反应速度取决于界面的化学反应速度，而与气流速度无关。速度常数与温度的关系可用阿累尼乌斯公式表示：

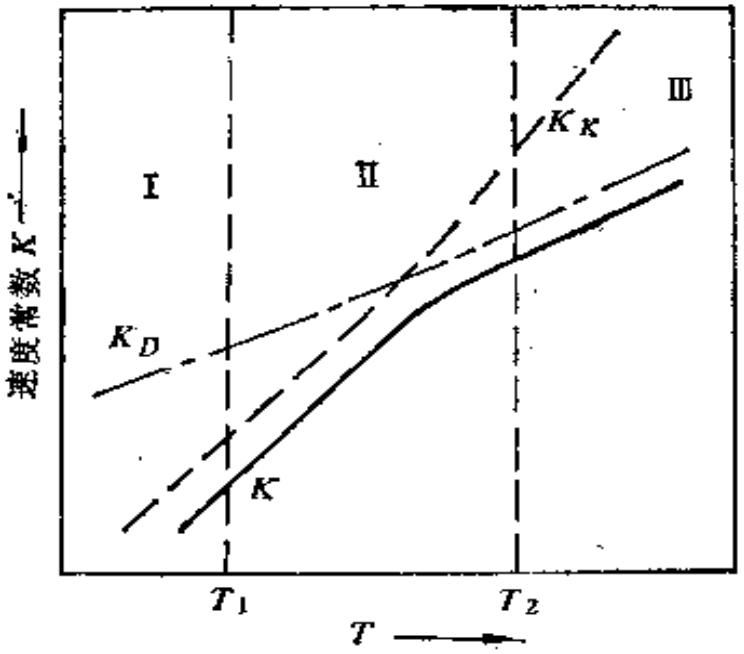


图 1.1　速度常数(K_D、K_K、K)与温度T的关系

I—动力学区；II—过渡区；III—扩散区

$$K \approx K_K = A \cdot e^{-E/RT} \qquad (1.2)$$

式中　A——常数；

E——活化能。

低温时反应在动力学区进行。随着温度提高，化学反应速度增加的梯度比扩散速度大，至某一温度后，$K_K \gg K_D$，此时总反应速度决定于扩散速度，与温度的关系较小，过程的这一区域称为扩散区。动力学区进入扩散区的转变温度因反应而异。当其它条件相同时，扩散常是高温反应的控制步骤。

扩散分外扩散和内扩散。反应初期，反应速度主要与外扩散有关，外扩散速度主要取决于气流的运动特性——层流或紊流。层流运动时，垂直于反应界面的运动分速度为零，此时气体分子的扩散速度可以菲克定律表示：

$$V_D = -\frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta}A(C - C_S)$$

$$= K_D \cdot A \cdot (C - C_S) \qquad (1.3)$$

式中 V_D——气体分子的扩散速度(摩·秒$^{-1}$);

D——扩散系数，其值为$\frac{C-C_S}{\delta}=1$时单位面积的扩散速度(厘米^2·秒$^{-1}$);

δ——气膜层厚度(厘米);

C、C_S——气体在气流本体及固体表面的浓度（摩·厘米$^{-3}$);

A——反应表面积(厘米^2)。

气体作紊流运动时，扩散速度大为加速，但固体表面仍保持一层流的气膜层，气体分子通过此层流气膜层进行缓慢的扩散，并最终限制外扩散速度。反应进行一定时间后，固体表面生成了固体反应产物，反应产生的气体经解吸后也在固相外面形成一层气膜，此时反应气体分子须通过气膜和固体反应产物层才能到达固体表面，此扩散称为内扩散。因此，反应进行一定时间后，通常起决定作用的是内扩散，内扩散速度与固体产物层的厚度成反比。

矿粒的粒度直接影响反应面积，反应速度一般随矿粒粒度的减小而增大。

影响焙烧反应速度的主要因素为：气相中反应气体的浓度，气流的运动特性(紊流度)，温度以及物料的物理及化学性质（如粒度、孔隙度、化学组成及矿物组成等)。

根据焙烧的气氛条件及过程中目的组分发生的主要化学变化，可将焙烧过程大致分为：氧化焙烧与硫酸化焙烧、还原焙烧、氯化焙烧与氯化离析、钠盐焙烧、煅烧。

1.2 氧化焙烧与硫酸化焙烧

硫化矿物在氧化气氛条件下加热，将全部（或部分）硫脱除

转变为相应的金属氧化物（或硫酸盐）的过程，称为氧化焙烧（或硫酸化焙烧）。在焙烧条件下，硫化矿物转变为金属氧化物和金属硫酸盐的反应可表示为：

$$2MS + 3O_2 = 2MO + 2SO_2 \quad (1)$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \quad (2)$$

$$MO + SO_3 \rightleftharpoons MSO_4 \quad (3)$$

氧化焙烧时，金属硫化物转变为金属氧化物和二氧化硫的反应（式（1））是不可逆的，而式（2）、（3）是可逆的。上列各反应的平衡常数为：

$$K_1 = \frac{P^2_{SO_2}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_2 = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2} \cdot P_{O_2}}$$

$$K_3 = \frac{1}{P_{SO_3(MSO_4)}}$$

式中 P_{SO_3}——炉气中SO_3的分压；

P_{O_2}——炉气中O_2的分压；

P_{SO_2}——炉气中SO_2的分压；

$P_{SO_3(MSO_4)}$——金属硫酸盐的分解压。

当炉气中的三氧化硫分压大于金属硫酸盐的分解压即$P_{SO_2} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{O_2}} > P_{SO_3(MSO_4)}$时，焙烧产物为金属硫酸盐，过程属硫酸化焙烧（部分脱硫焙烧）。反之，当$P_{SO_2} \cdot \sqrt{K_2 \cdot P_{O_2}} < P_{SO_3(MSO_4)}$时，金属硫酸盐分解，焙烧产物为金属氧化物，过程属氧化焙烧（全脱硫焙烧）。因此，在一定温度下，硫化矿物氧化焙烧产物取决于气相组成和金属硫化物、氧化物及金属硫酸盐的离解压。

P_{SO_3}和$P_{SO_3(MSO_4)}$与温度的关系如图1.2和表1.1所示。图中实线表示$P_{SO_3(MSO_4)}$与温度的关系，虚线表示P_{SO_3}与温度的关系，曲线交点为$P_{SO_3} = P_{SO_3(MSO_4)}$。当温度较低及炉气中二氧化硫的浓度较高时，金属硫化物将转变为相应的金属硫酸盐。当温度升至700～900℃时，金属硫酸盐将分解为相应的金属氧化物。由于

各种金属硫酸盐的分解温度和分解自由能不同，控制焙烧温度和炉气成分即可控制焙烧产物组成，以达到选择性硫酸化焙烧的目的。如680℃(950K)时的Cu-Co-S-O系的状态图如图1.3所示，实

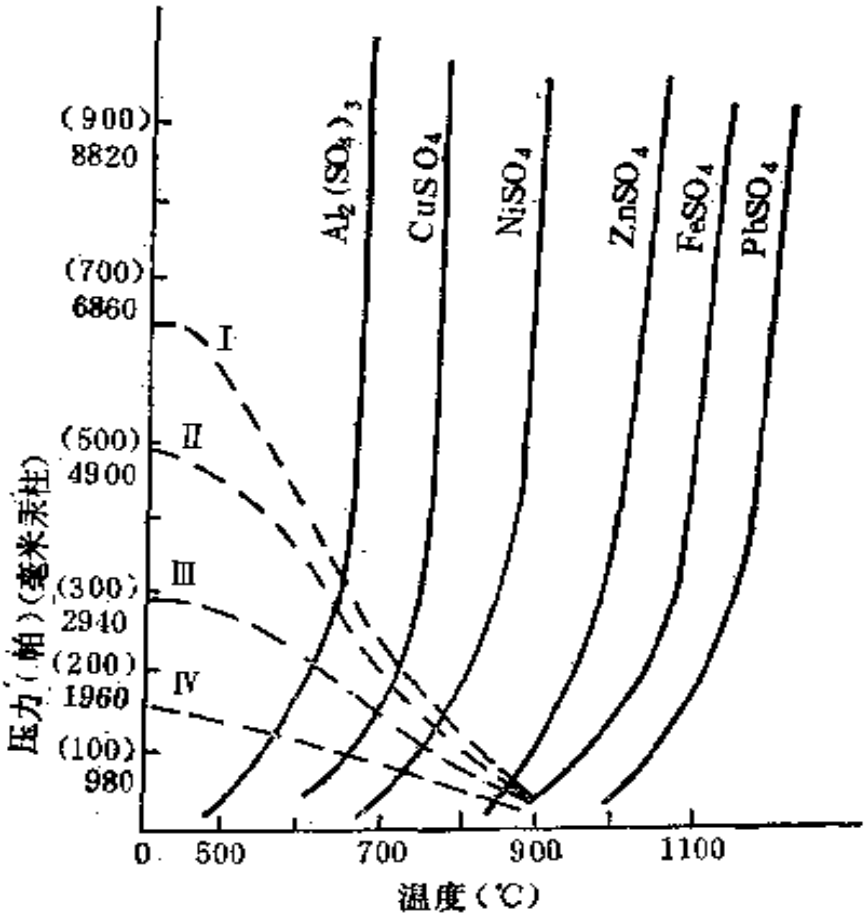


图 1.2 硫酸盐离解及生成条件图

I —10.1%SO_2 + 5.05%O_2;

II —7.0%SO_2 + 10%O_2;

III —4.0%SO_2 + 14.6%O_2;

IV —2.0%SO_2 + 18.0%O_2

线为Co-S-O系，虚线为Cu-S-O系，若炉气组成为8%SO_2、4%O_2，则铜、钴硫化物均转变为相应的硫酸盐，可产出97%的可溶铜和93%的可溶钴，若焙烧条件控制在A区，则只能产出可溶性硫酸钴和不溶于水的氧化铜。

进入焙烧作业的炉料组成相当复杂，各组分矿物在氧化焙烧过程中的行为如下：

1．铁的硫化物：在其着火温度（300～500℃）或更高温度

表 1.1 金属硫酸盐的离解温度及产物

硫酸盐	开始离解温度（℃）	强烈离解温度（℃）	离解产物
$FeSO_4$	167	480	$Fe_2O_3\cdot 2SO_3$
$Fe_2O_3\cdot 2SO_3$	492	560(708)	Fe_2O_3
$Al_2(SO_4)_3$	590	639	Al_2O_3
$ZnSO_4$	702	720	$3ZnO\cdot 2SO_3$
$3ZnO\cdot 2SO_3$	755	767(845)	ZnO
$CuSO_4$	653	670(740)	$2CuO\cdot SO_3$
$2CuO\cdot SO_3$	702	736	CuO
$PbSO_4$	637	705	$6PbO\cdot 5SO_3$
$6PbO\cdot 5SO_3$	952	962	$2PbO\cdot SO_3$
$MgSO_4$	890	972	MgO
$MnSO_4$	699	790	Mn_3O_4
$CaSO_4$	1200	—	CaO
$CdSO_4$	827	—	$5CdO\cdot SO_3$
$5CdO\cdot SO_3$	878	—	CdO

下，依下式进行反应：

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$3FeS + 5O_2 = Fe_3O_4 + 3SO_2$$

$$2FeS + 3\frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2SO_2 \text{等等}$$

最后一个反应在700℃时将立即向右边移动。焙烧过程生成的氧化铁与其它金属化合物发生相互反应：

$$16Fe_2O_3 + FeS_2 = 11Fe_3O_4 + 2SO_2$$

$$10Fe_2O_3 + FeS = 7Fe_3O_4 + SO_2$$

$$6Fe_2O_3 + Cu_2S = 2Cu + 4Fe_3O_4 + SO_2$$

$$9Fe_2O_3 + ZnS = ZnO + 6Fe_3O_4 + SO_2$$

$$Fe_2O_3 + MO = MO\cdot Fe_2O_3$$

最后三个反应在600～800℃时进行甚为完全。此外，炉气中的SO_3、SO_2也是铁硫化物的氧化剂。黄铁矿是易焙烧的硫化物，其着火温度视粒度大小而异，焙烧结果得到氧化亚铁、氧化铁、四氧化三铁和未氧化的硫化亚铁。但焙烧产物主要为氧化铁。

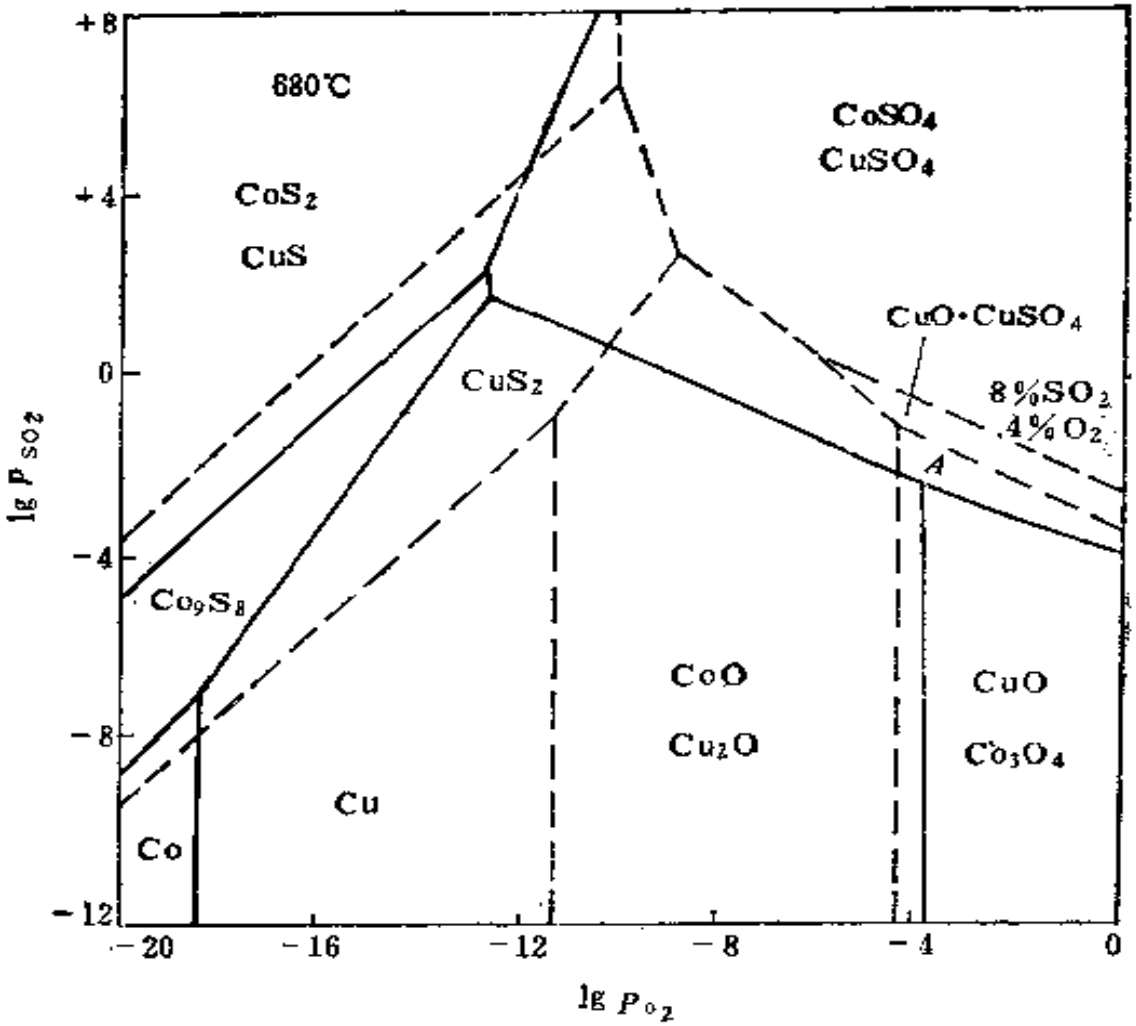


图 1.3　680°C时的Cu-Co-S-O系状态图

2．铜的硫化物：焙烧过程中铜的硫化物的反应为：

$$2CuFeS_2 \xrightarrow{550℃} Cu_2S + 2FeS + S$$

$$2CuS \xrightarrow{400℃} Cu_2S + S$$

$$2Cu_2S + 5O_2 \xrightarrow{200\sim300℃} 2CuO + 2CuSO_4$$

$$Cu_2S + 2O_2 \xrightarrow{300℃} 2CuO + SO_2$$

$$4CuO \xrightarrow{\geq1000℃} 2Cu_2O + O_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightleftharpoons{\leq650℃} SO_3$$

$$CuO + SO_3 \xrightarrow{\leq650℃} CuSO_4$$

当有硫化物存在时，反应生成的硫酸铜会在很低温度下进行

相互反应而分解：

$$CuSO_4 + 3CuS \xrightarrow{100℃} 2Cu_2S + 2SO_2$$

$$2CuSO_4 + Cu_2S \xrightarrow{300\sim400℃} 2Cu_2O + 3SO_2$$

因此，铜硫酸化焙烧的温度应小于650℃，氧化焙烧的温度应高于650℃，此时焙烧产物主要为未经氧化的硫化亚铜、氧化铜及少量的硫酸铜。

3．锌硫化物：闪锌矿在焙烧过程中发生下列反应：

$$ZnS + 1\frac{1}{2}O_2 = ZnO + SO_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$$

$$ZnO + SO_3 = ZnSO_4$$

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

$$3ZnSO_4 \xrightarrow{\geq 200℃} 3ZnO \cdot 2SO_3 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$3ZnO \cdot 2SO_3 \xrightarrow{\geq 700℃} 3ZnO + 2SO_2 + O_2$$

闪锌矿为致密硫化矿物，其着火温度为550℃，而且生成的硫酸锌和氧化锌薄层也很致密。因此，闪锌矿较难氧化。

4．铅硫化物：方铅矿在焙烧时的主要反应为：

$$PbS + 1\frac{1}{2}O_2 = PbO + SO_2$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$$

$$PbO + SO_3 = PbSO_4$$

$$3PbSO_4 + PbS \xrightarrow{550℃} 4PbO + 4SO_2$$

$$PbSO_4 \xrightarrow{950℃} PbO + SO_3$$

因此，在焙砂中铅主要呈氧化铅形态存在。但原料中有方铅矿时，可与其它硫化物及氧化铅、二氧化硅生成低熔点的共晶而使

炉料熔结块，所以方铅矿的焙烧宜在较低温度下进行。

5．银的硫化物：银常呈辉银矿形态存在，焙烧时的氧化反应为：

$$Ag_2S+O_2=2Ag+SO_2$$

200℃时氧化银的离解压为9.975帕(1330毫米汞柱)，故易离解，在焙烧条件下不可能生成氧化银。当炉气中有大量的三氧化硫时，可生成硫酸银：

$$2Ag+2SO_3=Ag_2SO_4+SO_2$$

$$Ag_2S+4SO_3=Ag_2SO_4+4SO_2$$

$$Ag_2SO_4 \xrightarrow{950℃} 2Ag+SO_2+O_2$$

因此，焙砂中银呈未变化的辉银矿、金属银和硫酸银形态存在。

6．金：金常与金属硫化物伴生，且多呈自然金形态存在，在焙烧过程中不发生任何变化。

7．砷硫化物：砷常呈毒砂(FeAsS)和雌黄(As_2S_3)的形态存在。毒砂在中性气氛中加热时按下式离解：

$$FeAsS=As+FeS$$

生成的元素砷会挥发，遇氧按下式氧化：

$$2As+1\frac{1}{2}O_2=As_2O_3$$

在氧化气氛中，砷硫化物按下式氧化：

$$As_2S_3+4\frac{1}{2}O_2=As_2O_3+3SO_2$$

$$2FeAsS+5O_2=Fe_2O_3+As_2O_3+2SO_2$$

As_2O_3易挥发，120℃时挥发已显著，其挥发率随温度的升高而快速增加，500℃时的蒸汽压可达98066.5帕(1大气压)。部分As_2O_3在氧化剂(空气中的氧及易还原的氧化物Fe_2O_3、SO_2等)的作用下可转变为挥发性小的As_2O_5，升高温度和增大空气过剩量将促进As_2O_5的生成。生成的As_2O_5将与金属氧化物（PbO、CuO，FeO等）作用生成砷酸盐：

$$3PbO+As_2O_5=Pb_3(AsO_4)_2$$

氧化钙与氧化铁作用生成亚铁酸钙将减少氧化铁的氧化作用，对脱硫不利。二氧化硅与金属氧化物可在较高温度下生成硅酸盐，使炉料结块，而氧化铅最易产生造渣作用。虽然有的金属氧化物与二氧化硅生成的硅酸盐在后续浸出时金属氧化物可转入溶液（如$ZnO \cdot SiO_2$中的ZnO可溶于稀硫酸），但分解出来的SiO_2呈

表 1.2 某些硫化物的着火温度

粒度（毫米）	该粒度下着火温度（°C）				
	黄铜矿	黄铁矿	磁硫铁矿	闪锌矿	方铅矿
0.1～0.15	364	422	460	637	720
0.15～0.20	375	423	465	644	730
0.2～0.3	380	424	471	646	730
0.3～0.5	385	426	475	646	735
0.5～1.0	395	426	480	646	740
1.0～2.0	410	428	482	646	750

表 1.3 某些硫化物的熔化温度

硫化物	熔化温度（°C）	硫化物	熔化温度（°C）
FeS	1171	Ni_3S_2	784
Cu_2S	1135	Sb_2S_3	546
PbS	1120	SnS	812
ZnS	1670	Na_2S	920
Ag_2S	812	MnS	1530
CoS	1140	CaS	1900

表 1.4 氯化焙烧时某些组分的挥发率(%)

组分	挥发率	组分	挥发率
As	60～80	In	5～10
Sb	20～40	Ta	50～70
Bi	10～15	Cd	5～20
Se	25～50	Pb	5～10
Te	10～20	Zn	5～7

胶体存在于溶液中，使矿浆澄清过滤产生困难。因此，要尽量减少炉料中二氧化硅和铅的含量。

氧化焙烧的温度应高于相应硫化物的着火温度，而硫化物的着火温度与其粒度有关(表1.2)。实践中焙烧温度常波动于580～850℃，一般不超过900℃，否则炉料将熔结(表1.3)。

氧化焙烧可使重金属硫化矿物转变为易浸的氧化物或硫酸盐，使硫化铁转变为难浸的氧化铁，并可改变物料的结构构造，使其疏松多孔，而且可使砷、锑、硒、铅等部分挥发(表1.4)。

氧化焙烧常用脱硫率或目的组分的硫酸化程度来衡量，广泛用于铁、铜、铜-镍、钴、钼、锌、锑等硫化矿的处理，也可在炉料中加入硫化剂（元素硫、黄铁矿等）使某些重金属氧化物转变为相应的硫酸盐。

氧化焙烧作业可据生产规模采用间断或连续的方式进行。处理量小时，可在间断作业的焙烧锅或反射炉中进行。处理量大时，可采用连续作业的回转窑、沸腾炉或多层焙烧[illegible]设备的构造和操作可参考有关专著。

1.3 还原焙烧

还原焙烧是在低于炉料熔点和还原气氛条件下，使矿石中的金属氧化物转变为相应低价金属氧化物或金属的过程。除了汞和银的氧化物在低于400℃温度条件下于空气中加热可分解析出金属外，绝大多数金属氧化物不能用热分解的方法还原，只能采用添加还原剂的方法将其还原。金属氧化物的还原可用下式表示：

$$MO + R = M + RO$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{RO} - \Delta G^\circ_{MO} - \Delta G^\circ_{R}$$

式中 MO——金属氧化物；

R，RO——还原剂和还原剂氧化物。

上式可由MO和RO的生成反应合成：

$$R+\frac{1}{2}O_2=RO \qquad \Delta G^{\circ}_{RO}=RT\ln P_{O_2(RO)}$$

$$-)\ M+\frac{1}{2}O_2=MO \qquad \Delta G^{\circ}_{MO}=RT\ln P_{O_2(MO)}$$

$$MO+R=M+RO \qquad \Delta G^{\circ}=RT\ln\frac{P_{O_2(RO)}}{P_{O_2(MO)}}$$

金属氧化物能被还原的必要条件是$\Delta G^{\circ}<0$，即：$P_{O_2(RO)}<P_{O_2(MO)}$。因此，凡是对氧的化学亲合力比被还原的金属对氧的亲合力大的物质均可作为该金属氧化物的还原剂。金属氧化物的标准生成自由能变化随温度的升高而急剧增大，而一氧化碳的标准生成自由能变化则随温度的升高而显著地降低（图1.4），故在较高的温度条件下，碳可作为许多金属氧化物的还原剂。图中曲线位置愈低的金属氧化物愈稳定，愈难被还原；反之，则愈易被还原。

还原焙烧时可采用固体还原剂、气体还原剂或液体还原剂。生产中常用的还原剂为固体炭、一氧化碳气体和氢气。

固体炭燃烧时可发生下列反应：

（1）$C+O_2=CO_2 \qquad \Delta G^{\circ}_1=-94200-0.2T$

（2）$2C+O_2=2CO \qquad \Delta G^{\circ}_2=-53400-41.9T$

（3）$2CO+O_2=2CO_2 \qquad \Delta G^{\circ}_3=-135000+41.5T$

（4）$CO_2+C=2CO \qquad \Delta G^{\circ}_4=40800-41.7T$

$C-O_2$系的$\Delta G^{\circ}-T$关系如图1.5所示，图中线（2）、（4）向右倾斜说明碳对氧的化学亲合力随温度的升高而增大，线（1）（2）（3）相交于978K，说明温度高于978K时，CO较CO_2稳定。当温度低于978K时，CO_2较CO稳定。

一氧化碳气体还原金属氧化物的反应称为间接反应：

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2 \qquad \Delta G^{\circ}_1$$

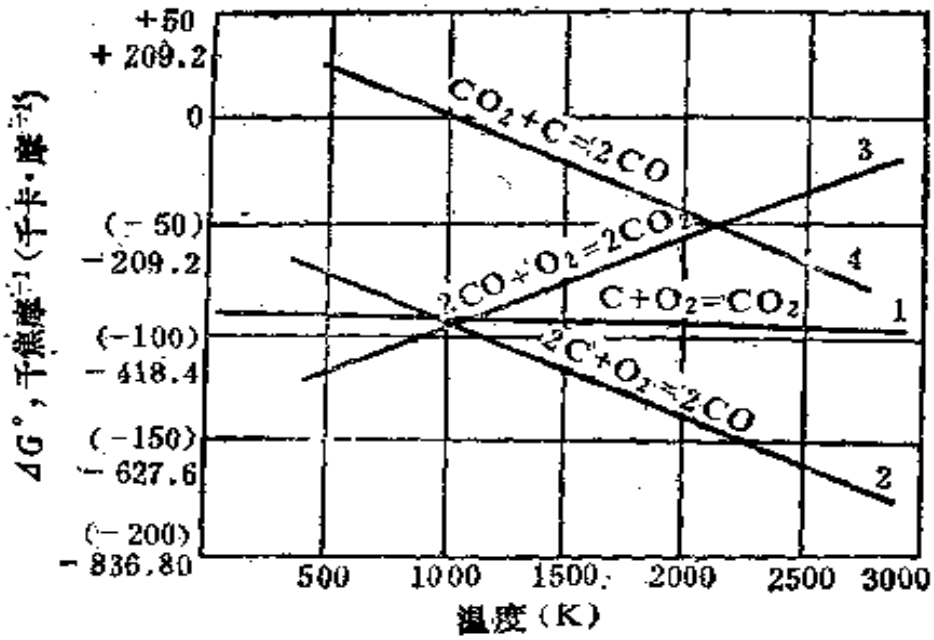


图 1.5 C-O₂系各反应的ΔG°-T图

$$+)\ MO = M + \frac{1}{2}O_2 \qquad \Delta G_2^\circ$$

$$MO + CO = M + CO_2 \qquad \Delta G_3^\circ$$

若还原过程不生成液相，则上式的平衡常数为：

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{\%CO_2}{\%CO}$$

$$\Delta G_3^\circ = -RT \ln K_P$$

$$= -RT \ln \frac{\%CO_2}{\%CO}$$

一氧化碳还原金属氧化物时的平衡气相组成与温度的关系如图1.6所示。当还原反应放热时，K_P随温度的升高而下降，即平衡气相中%CO会增大。反之，则平衡气相中%CO会减小。在一定温度下，气相组成与反应方向之间的关系可用下式判断：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$= -RT \ln K_P + RT \ln \left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{实际}$$

$$= RT\left[\ln \left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{实际} - \ln \left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{平衡} \right]$$

由于CO还原MO的必要条件为$\Delta G<0$，即：

$$\left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{实际} < \left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{平衡}$$

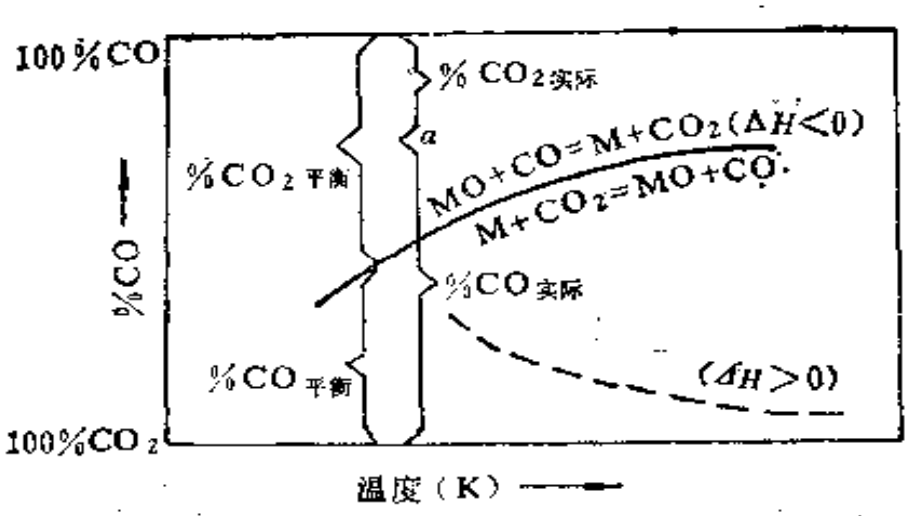


图 1.6　用CO还原时平衡气相组成与温度的关系

这相当于图中曲线（实线）的上部区域。若

$$\left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{实际} > \left(\frac{\%CO_2}{\%CO}\right)_{平衡}$$

则反应向生成金属氧化物的方向进行，这相当于曲线的下部区域。

当用固体炭作还原剂时，还原反应称直接反应：

$$MO + CO = M + CO_2 \qquad (1)$$

$$+)\ CO_2 + C = 2CO \qquad (2)$$

$$MO + C = M + CO \qquad (3)$$

固体碳还原金属氧化物时的平衡气相组成与温度的关系如图1.7所示，二曲线相交于a点，即在a点处于平衡状态，当压力不变时，a点以外的其他各点均为非平衡状态。若体系处于c点，$T_c > T_a$，此时反应（1）处于平衡态，但对反应（2）则有CO_2

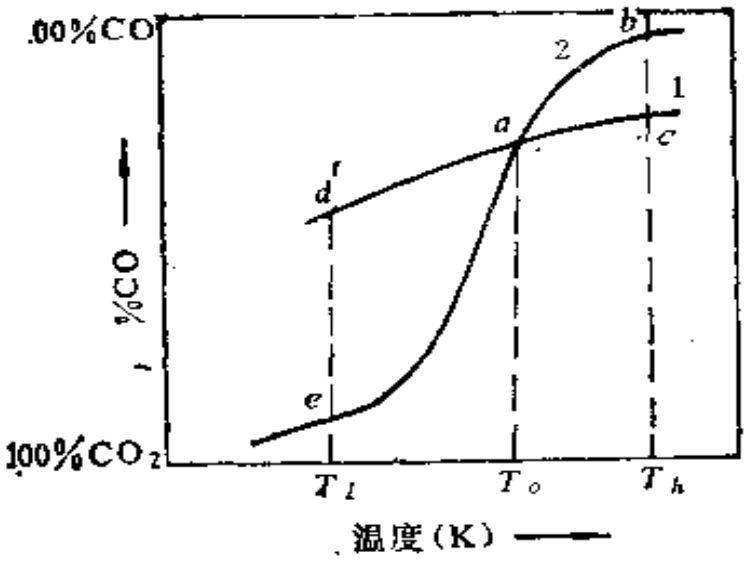


图 1.7　固体炭还原时平衡气相组成与温度的关系

过剩，将促使固体炭向气化方向进行，增加体系%CO，这又破坏了反应（1）的平衡，促使金属氧化物被还原，直至全部金属氧化物被还原而在 b 点达到平衡。反之，若体系处于 d 点，则使金属被氧化而使气相组成向 e 点移动，至全部金属被氧化后在 e 点达到平衡。因此，a 点对应的温度是该压力下固体炭还原金属氧化物的开始还原温度（理论开始还原温度）。因炭的气化反应平衡与压力有关，故理论开始还原温度也随压力而改变，压力愈大，开始还原温度愈高；金属氧化物愈稳定，开始还原温度也愈高。从图1.7可知，当温度高于T_l时，一氧化碳（有炭存在时）可作为金属氧化物的还原剂。而当温度低于T_l时，体系中的金属反被一氧化碳氧化（实际被CO分解析出的CO_2所氧化）。

金属氧化物除呈纯态存在外，还呈结合状态存在，结合态的金属氧化物较纯态稳定，较难被还原，须在较高的还原温度条件下才能被还原。

还原焙烧目前主要用于处理难选的铁、锰、镍、铜、锡、锑等矿物原料。

1.3.1　弱磁性贫铁矿石的还原磁化焙烧

我国铁矿资源中，弱磁性贫铁矿占相当大的比例，目前可用

浮选、重选，强磁选或还原焙烧-磁选等工艺处理。虽然强磁选工艺显示了巨大的优越性，但在我国还原焙烧-磁选工艺仍是处理这类矿石的有效方法之一。还原磁化焙烧是在一定条件下，使弱磁性的赤铁矿、褐铁矿和针铁矿等选择性地被还原为强磁性的磁铁矿或γ-赤铁矿。

工业上用的还原剂主要为各种煤气、天然气及焦炭、煤粉等，起还原作用的主要是CO和H_2。用CO和H_2还原氧化铁的反应及其平衡常数计算式列于表1.5。Fe—CO—O_2系及Fe—H_2—O_2系平衡图如图1.8所示。从图1.8可知，Fe_2O_3几乎在任何温度条件下均易被还原为Fe_3O_4，但温度低时的反应速度慢。当温度高于572℃时，若CO%(或H_2%)高，可产生过还原反应而生成弱磁

表 1.5 氧化铁还原反应及其平衡常数

还原反应	平衡常数K_P
CO为还原剂	$\lg K_P=\lg\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$
$3Fe_2O_3+CO=2Fe_3O_4+CO_2$ (1)	$\lg K_P=\frac{1440}{T}+2.98$
$Fe_3O_4+CO=3FeO+CO_2$ (2)	$\lg K_P=-\frac{1834}{T}+2.17$
$FeO+CO=Fe+CO_2$ (3)	$\lg K_P=-\frac{914}{T}-1.097$
$\frac{1}{4}Fe_3O_4+CO=\frac{3}{4}Fe+CO_2$ (4)	$\lg K_P=-0.009$
H_2为还原剂	$\lg K_P=\lg\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
$3Fe_2O_3+H_2=2Fe_3O_4+H_2O$ (5)	$\lg K_P=-\frac{297}{T}+4.56$
$Fe_3O_4+H_2=3FeO+H_2O$ (6)	$\lg K_P=-\frac{3577}{T}+3.75$
$FeO+H_2=Fe+H_2O$ (7)	$\lg K_P=-\frac{827}{T}+0.468$
$\frac{1}{4}Fe_3O_4+H_2=\frac{3}{4}Fe+H_2O$ (8)	$\lg K_P=-\frac{1742}{T}+1.557$

性的FeO；当温度低于572℃，若CO%（或H_2%）高，同样可产生过还原反应而生成金属铁。因此，氧化铁矿石磁化焙烧时应严

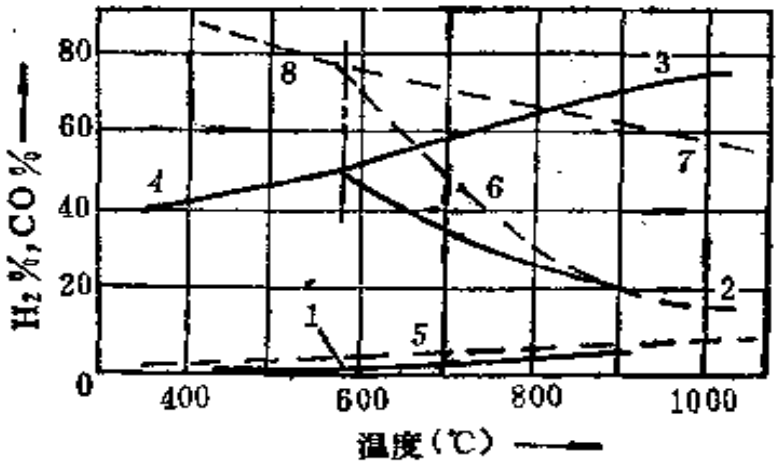


图 1.8 Fe—CO—O_2系及Fe—H_2—O_2系平衡图（图中数字与表1.5中反应式序号对应）

格控制炉温及煤气流量，而且焙烧时间不宜过长。温度低于810℃时，CO的还原能力较H_2强；温度高于810℃时，则H_2的还原能力较CO强。

还原焙烧条件下，褐铁矿首先脱除结晶水，然后按赤铁矿的反应被还原为磁铁矿。菱铁矿则可采用中性磁化焙烧法，在不通空气或通入少量空气的条件下将其分解为磁铁矿：

$$3FeCO_3 \xrightarrow{300\sim400℃} Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO \quad (不通空气)$$

$$2FeCO_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2CO_2 \quad (通入少量空气)$$

$$3Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe_3O_4 + CO_2$$

黄铁矿采用氧化磁化焙烧法经短时间焙烧可氧化为磁黄铁矿，长时间焙烧可进一步氧化为磁铁矿：

$$7FeS_2 + 6O_2 \longrightarrow Fe_7S_8 + 6SO_2$$

$$3Fe_7S_8 + 38O_2 \longrightarrow 7Fe_3O_4 + 24SO_2$$

还原磁化焙烧主要用于贫赤铁矿的焙烧-磁选工艺中，中性磁化焙烧及氧化磁化焙烧主要用于从其它精矿中除去菱铁矿和黄铁矿。

生产中采用还原度来衡量还原磁化焙烧过程，它是还原焙烧矿中FeO含量与全铁含量比值的百分数：

$$R=\frac{\mathrm{FeO}}{T\mathrm{Fe}}\times 100\%$$

我国鞍山烧结总厂据所处理的矿石性质和焙烧条件，认为$R=42\sim52\%$时焙烧矿的磁性最强，选别指标最高（磁铁矿的还原度为42.8%）。但还原度不能真正反映焙烧矿的质量，但此法简单易行，有一定的实用价值。

影响还原磁化焙烧产品质量的主要因素为矿石的物化性质（矿物组成、结构构造、粒度特性等），焙烧温度、气相组成、还原剂类型及设备类型等，焙烧块矿常用竖炉、焙烧粉矿可采用斜坡炉、沸腾炉等。

表 1.6 各种煤气的主要成分

煤气种类	煤气成分（容积%）							
	CO_2	C_nH_{2n}	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Q_H千卡/标米³
焦炉煤气	3.0	2.8	0.4	8.8	58	26	1.1	4800
混合煤气	13.0	0.4	0.5	22.3	14.3	5.1	44.4	1552
高炉煤气	15.36	—	—	25.37	2.11	0.36	56.8	830
水煤气	8.0	—	0.6	37.0	50.0	0.4	4.0	2430

表 1.7 不同气体还原剂所得焙烧矿的分选指标

煤气种类	原矿品位（%）	精矿品位（%）	尾矿品位（%）	铁回收率（%）
混合煤气	36.95	62.55	10.94	85.30
焦炉煤气	35.24	56.27	11.95	83.91
水煤气	33.02	63.20	8.04	86.40

国内所用煤气的大致组成列于表1.6中，各种气体还原剂的还原效果列于表1.7中。从表中数据可知，水煤气的还原效果最好，因其有效还原组分高（占87%）、热损少（因CH_4及高级碳氢化合物含量少）、放热量大(CO含量高)、可减少煤气用量。但生产中一般采用混合煤气，既可得到较好的分选指标，又有利于整个冶金企业的煤气平衡，减少基建投资。

1.3.2 粒铁法

回转窑粒铁法是一种用劣质燃料处理不适于高炉炼铁的高硅贫铁矿和矿粉的方法，由于不需用优质焦炭和可利用大量的贫铁矿和粉矿，国内外均发展较快。目前处理的铁矿石品位一般为25～50%，矿石粒度影响小，粒度与矿石结构，铁矿物组成有关，一般褐铁矿宜小于20毫米，赤铁矿小于15毫米，磁铁矿小于5～10毫米。燃料为高炉不能用的焦粉和煤粉（褐煤、烟煤或无烟煤粉），一部分作还原剂，一部分作热源，要求含碳量高，含灰分低，磷硫含量愈低愈好。作还原剂用的固体燃料含挥发分应少，而加热用的燃料则要求挥发分高。回转窑粒铁炉渣应为粘度大、熔点高、热稳定性好的酸性渣。因此，炉料中CaO/SiO_2(或$CaO+MgO/Al_2O_3+SiO_2$）的比值应为0.15～0.25，配料时应加入适量的河砂或石灰石作熔剂，以满足造渣要求。

氧化铁直接还原的平衡图如图1.9所示，它由氧化铁间接还原平衡线与固体炭气化反应等压平衡线组成，交点 A、B 的对应

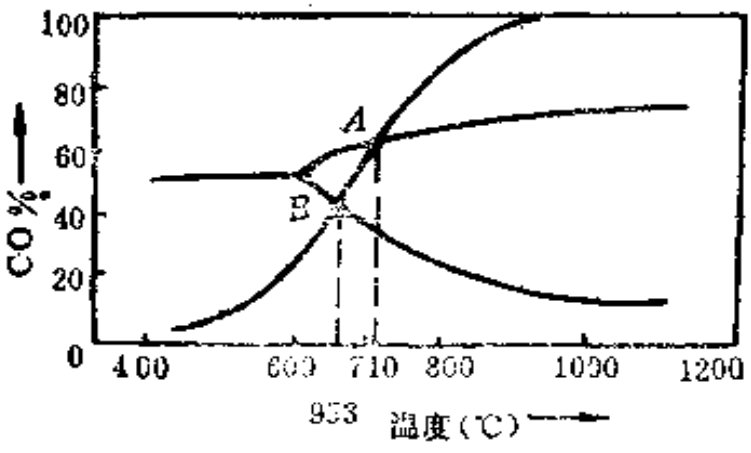


图 1.9 氧化铁直接还原平衡图

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 \quad (6)$$

$$Fe_3O_4 + H_2 = 3FeO + H_2O \quad (7)$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \quad (8)$$

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O \quad (9)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad (10)$$

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$

$$CO_2 + C = 2CO$$

反应（1）～（10）式的K_P值为：

$$K_P = \frac{\%CO_2}{\%CO} 或 \frac{\%H_2O}{\%H_2}$$

973～1073K范围内反应（1）～(10)的ΔG°及K_P值列于表1.8中。773～1273K范围内K_P值与温度T的关系如图1.10所示。由于反应（5）、（6）极易进行，图中未列此两反应，从表中数值和图中曲线可知，反应（1）～（6）的ΔG°值较反应（7）～(10)的ΔG°值负得多，相应的K_P值要大得多，若控制气相组成$\%CO_2/\%CO$大于2.53或$\%H_2O/\%H_2$大于2.45时，镍钴氧化物可优先还原为金属镍、钴，氧化铁大部分被还原为磁铁矿而不生成金属

表 1.8 反应(1)～(10)式的ΔG°(千卡/克分子)和K_P值与温度的关系

反应	700℃		730℃		750℃		800℃	
	ΔG°	K_P	ΔG°	K_P	ΔG°	K_P	ΔG°	K_P
(1)	−9.22	117.7	−9.466	115.6	−9.613	113.2	−9.936	105.7
(2)	−10.08	183.6	−10.07	156.5	−10.60	141.3	−10.04	109.7
(3)	−7.56	50.09	−7.599	45.27	−7.628	42.64	−7.688	36.8
(4)	−8.324	73.45	−8.136	59.29	−8.026	51.88	−7.805	38.09
(5)	−14.97	2330	−15.33	2194	−15.52	21.43	−16.13	1928
(6)	−20.42	38990	−20.83	34510	−21.08	31920	−21.73	26670
(7)	−4.225	1.245	−0.867	1.545	−1.165	1.774	−1.451	2.449
(8)	−1.085	1.754	−1.354	1.927	−1.53	2.075	−1.973	2.523
(9)	+1.483	0.4634	+1.44	0.4856	+1.41	0.4991	+1.335	0.5347
(10)	+0.734	0.6839	+0.89	0.6794	+0.892	0.6138	+1.257	0.5572

铁。由于矿石中金属氧化物的结合状态较复杂及为提高反应速度，上述比值应相应小些，当控制$\%CO_2:\%CO=1:1$时，难免会生成少量的氧化亚铁和金属铁。

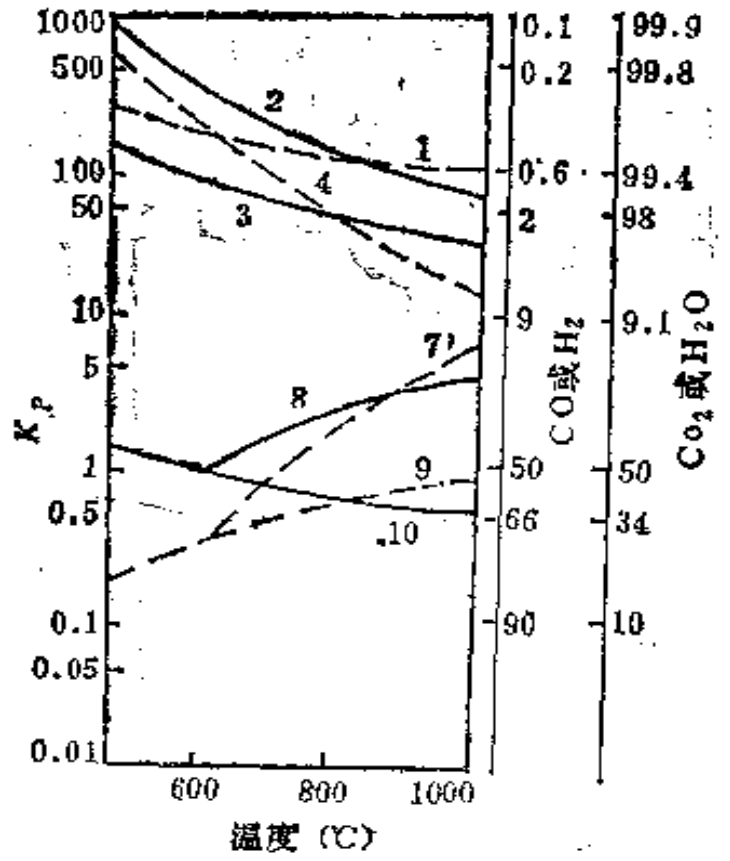


图 1.10 用$CO-CO_2$和H_2-H_2O混合气体还原Fe,Ni,Co
（数字为反应编号，实线表示与$CO-CO_2$有关的平衡，虚线表示与H_2-H_2O有关的平衡）

还原焙烧含镍红土矿，国外一般采用多层焙烧炉，也可采用回转窑。国内采用沸腾炉的工业试验也取得了较好的指标，采用−0.3毫米和−0.074毫米两种含镍红土矿的还原焙烧试验表明，适宜的焙烧温度为710～730℃（图1.11），在700～800℃范围内，镍、钴的浸出率随温度的升高而降低，温度超过900℃时降低更明显，细粒矿石较粗粒降低的幅度更大。通过对加热后的烧结作用、橄榄石化作用和铁酸盐（Ni）作用的考查表明，引起浸出率降低的主要原因是由于产生了烧结作用，使比表面积急剧降低影响气-固反应的正常进行。焙砂的冷却方式对焙砂的质量影响很

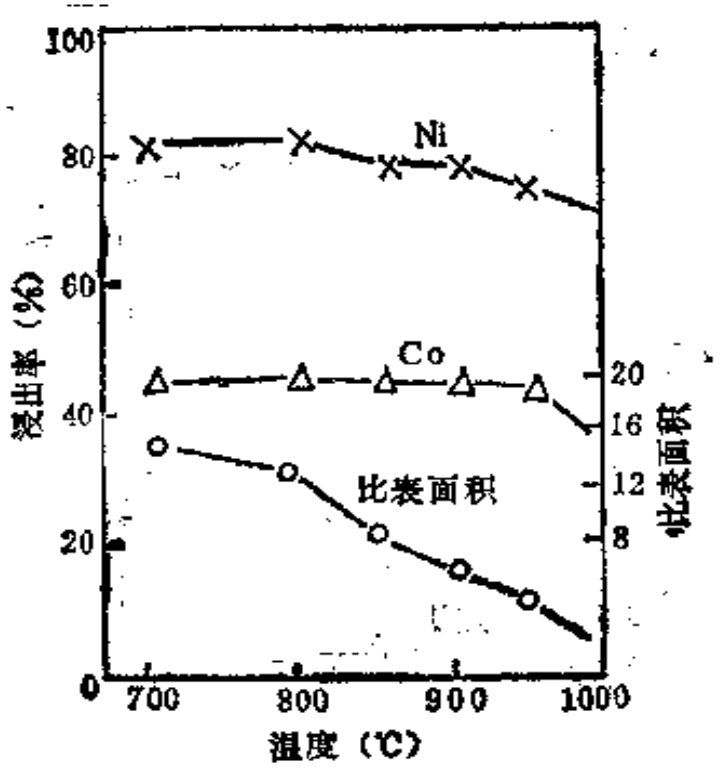


图 1.11　加热温度与比表面积和浸出率的关系

大。在空气中冷却会导致还原物料再氧化，即使密封保护冷却后的焙砂再暴露于空气中也会发生再氧化并伴随放热现象，若放热温度达170℃时，镍浸出率可由91.87%降至73.84%。试验表明，以氮气保护密闭冷却的效果最好，二氧化碳保护冷却的效果次之。

此外，还原焙烧工艺还可用于精矿除杂、粗精矿精选、强化氧化铜矿浮选、处理氧化镍钴矿。如锡粗精矿的还原焙烧可排除生成五氧化二砷、砷酸盐及重金属硫酸盐的副反应，可提高脱砷率和脱硫率，但焙烧温度不宜过高，以免物料熔化及造成硫化锡及氧化亚锡挥发损失。国外常用多膛炉和回转窑作锡矿还原焙烧设备。多膛炉的最高温度达450～850℃，回转窑的窑头温度为950℃，窑尾温度为400℃，砷、硫脱除率达85～95%。我国某厂采用沸腾炉、沸腾层温度为800～900℃，煤粉加入量为6～10%，除杂率(%)为：S 85～98，As75～90。氧化铜矿可用还原焙烧法进行预处理而后浮选，如某氧化铜矿含铜0.93%，含硫0.15%，加入

1～3%Na_2SO_4，于沸腾炉中在850℃下进行还原焙烧可使铁转化为磁铁矿、铜主要呈铜粒存在于焙砂中，可用浮选或重选—浮选法回收。某些低品位的氧化镍钴矿可经还原硫化焙烧后用浮选法回收钴镍，可用黄铁矿、元素硫、硫酸钠、高硫煤或焦炭、石膏、含硫气体作硫化剂。如某含镍约1%的氧化镍矿，加入10～15%的黄铁矿，在还原气氛下于1100℃进行还原硫化焙烧、镍的硫化率达90～92%，浮选回收率为84～89%，精矿中镍品位达2.2～2.6%。

1.4 氯化焙烧

氯化焙烧是在一定温度和气氛条件下，用氯化剂使矿物原料中的目的组分转为气相或凝聚相的氯化物，以使目的组分分离富集的工艺过程。据产品形态可将其分为中温氯化焙烧、高温氯化焙烧和氯化-还原焙烧（离析）三种类型。中温氯化焙烧时，生成的氯化物基本上呈固态存在于焙砂中，然后用浸出的方法使其转入溶液中，故又将其称为氯化焙烧-浸出法。高温氯化焙烧时，生成的氯化物呈气态挥发，故又将其称为高温氯化挥发法。离析法是使目的组分呈氯化物挥发的同时又使金属氯化物被还原而呈金属态析出，然后用物理选矿法使其与脉石分离。

根据气相中的含氧量可分为氧化氯化焙烧（直接氯化）和还原氯化焙烧（还原氯化）。还原氯化主要用于处理较难氯化的物料。

早在18世纪就用直接氯化法处理金银矿石，以后逐渐用于处理重有色金属矿物原料。目前已成功地用于处理黄铁矿烧渣、高钛渣、钛铁矿、贫锡矿以及钽、铌、铍、锆等氧化物。难选氧化铜矿的离析已用于工业生产，据报导，许多能生成挥发性氯化物或氯氧化物的金属如锡、铋、钴、铅、锌、镍、锑、铁、金、银、铂等矿物原料均可采用离析法处理。

氯化焙烧时可采用气体氯化剂（Cl_2、HCl）或固体氯化剂（NaCl、$CaCl_2$、$FeCl_3$等）。采用气体氯化剂时的氯化反应为：

$$MO+Cl_2=MCl_2+\frac{1}{2}O_2$$

$$\Delta G_1^\circ=\Delta G_{MCl_2}^\circ-\Delta G_{MO}^\circ$$

$$MS+Cl_2=MCl_2+\frac{1}{2}S_2$$

$$\Delta G_2^\circ=\Delta G_{MCl_2}^\circ-\Delta G_{MS}^\circ$$

$$MO+2HCl=MCl_2+H_2O$$

$$\Delta G_3^\circ=\Delta G_{MCl_2}^\circ+\Delta G_{H_2O}^\circ-\Delta G_{MO}^\circ-2\Delta G_{HCl}^\circ$$

$$MS+2HCl=MCl_2+H_2S$$

$$\Delta G_4^\circ=\Delta G_{MCl_2}^\circ+\Delta G_{H_2S}^\circ-\Delta G_{MS}^\circ-2\Delta G_{HCl}^\circ$$

某些金属氯化物、硫化物的$\Delta G^\circ-T$图以及$MO-Cl_2$系和$MS-Cl_2$系的$\Delta G^\circ-T$图分别如图1.12～1.15所示。某些金属氧化物和硫化物与气态氯化剂反应标准自由能变化列于表1.9中。从图中曲线及表中所列数据可知，一些常见金属如金、镉、铅、锌、铜等的氧化物较易被氯气氯化，氧化镍和氧化钴的氯化要差些，而四氧化三铁和一般脉石组分如氧化硅、氧化铝、氧化镁等（氧化钙除外）难氯化，但低价氧化铁能被氯气氯化。采用氯化氢作氯化剂时，其氯化能力随温度的升高而降低，易被氯气氯化的银、铜、铅、锌等氧化物也易被气态氯化氢所氯化，而氧化硅、氧化铝、氧化镁等照样难被氯化，氧化镍、氧化钴和氧化亚铁只在低温时才被氯化氢所氯化。对比金属氧化物和硫化物氯化时的标准自由能变化，可知许多金属硫化物较易被氯气所氯化，且较氧化物易氯化。同种金属硫化物而言，与氯气反应的标准自由能变化要比其与氯化氢反应的标准自由能变化负得多。因此，对多数金属硫化物而言，最好采用氯气作氯化剂。在高温时，硫化物用氯化氢氯化常常是无效的。氯化反应为可逆反应，反应在非标准状态下进行，其进行程度与过程温度及气相组成有关。如对下列反应而言：

$$MO+Cl_2=MCl_2+\frac{1}{2}O_2$$

表 1.9 某些氧化物、硫化物、氯化反应的ΔG°值(千卡/克分子)

化合物	氯化剂为Cl_2		氯化剂为HCl	
	ΔG° 500℃	ΔG° 1000℃	ΔG° 500℃	ΔG° 1000℃
金属氧化物				
Ag_2O	−46.2		−47.8	
HgO	−31.8		−33.4	
PbO	−24.1	−25.0	−25.7	−18.4
CdO	−21.2	−22.7	−22.8	−16.1
Cu_2O	−15.0	−12.5	−16.6	−5.9
MnO	−12.3	−9.9	−13.9	−5.3
NiO	−9.2	−6.4	−10.8	+0.2
ZnO	−8.9	−17.6	−10.5	−11.0
SnO	−8.5	−16.6	−10.1	−10.0
FeO	−7.6	−5.2	−9.2	+1.4
CoO	−8.345	−6.3		
Fe_3O_4		+1.81		
MgO	+4.0	+6.2	+2.4	+12.8
Cr_2O_3	+14.3	+18.6	+12.7	+25.2
TiO_2	+19.0	+15.9	+17.4	+22.5
Al_2O_3	+15.8	+9.4		+16.0
SiO_2	+24.3	+21.4	+22.7	+28.0
CaO	−34.0	−18.4		
金属硫化物				
Cu_2S	−20.5	−13.0	+14.0	+29.0
PbS	−36.5	−35.0	−2.0	−7.0
ZnS	−36.5	−43.5	−2.0	−1.5
Ag_2S	−27.75	−24.0	+6.75	+18.0
CdS	−33.3	−36.3	+0.7	+11.7
Bi_2S_3	−26.2		+9.3	
FeS	−32.0	−27.3	+2.5	+19.7
Sb_2S_3	−32.0		+1.5	
MnS	−44.0	−48.0	−10.0	+2.0

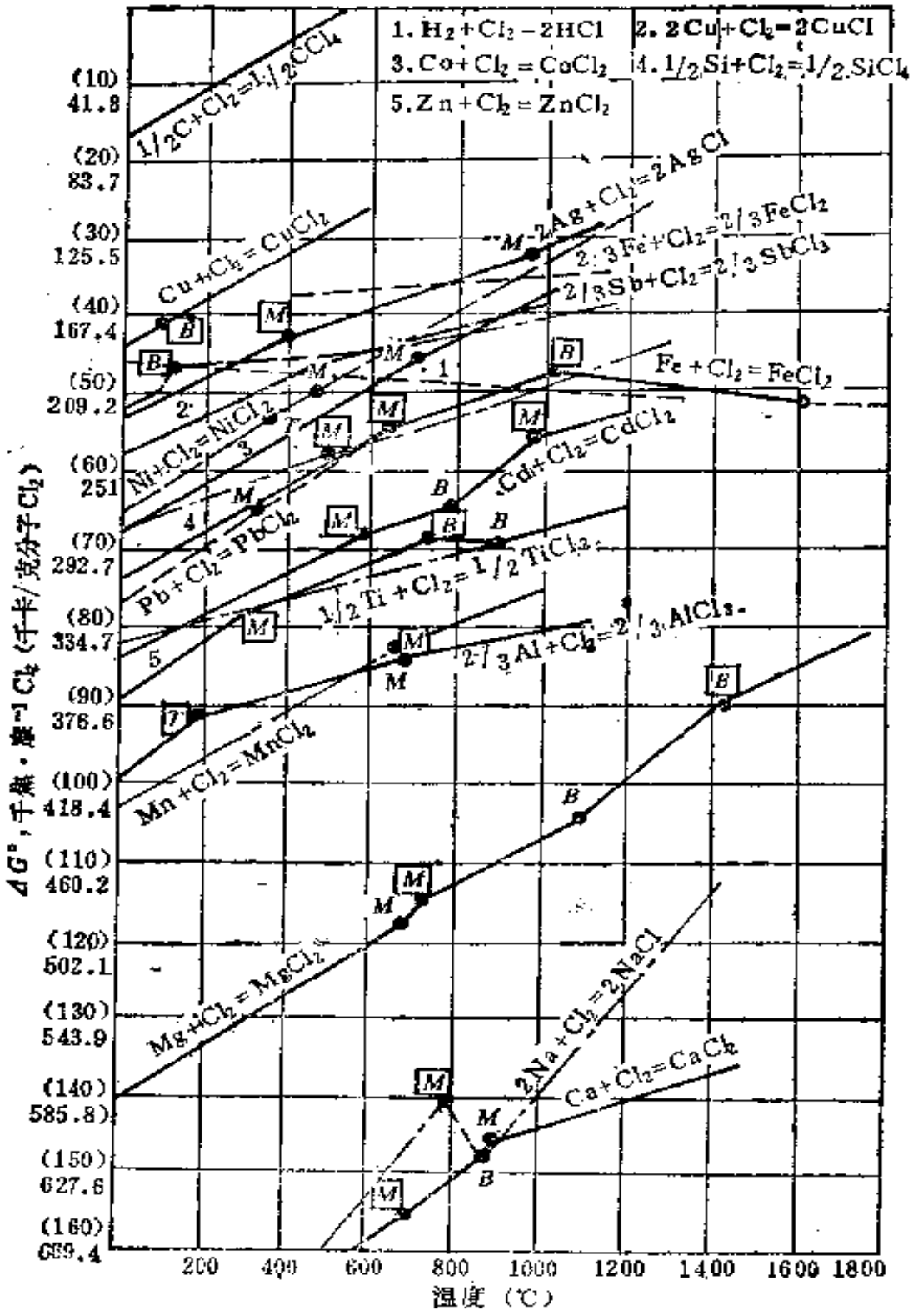


图 1.12　某些氯化物的ΔG°—T关系图

T—金属的晶型转变温度；M—金属的熔点；[T]—氯化物的晶型转变温度；[M]—氯化物的熔点；B—金属的沸点；[B]—氯化物的沸点

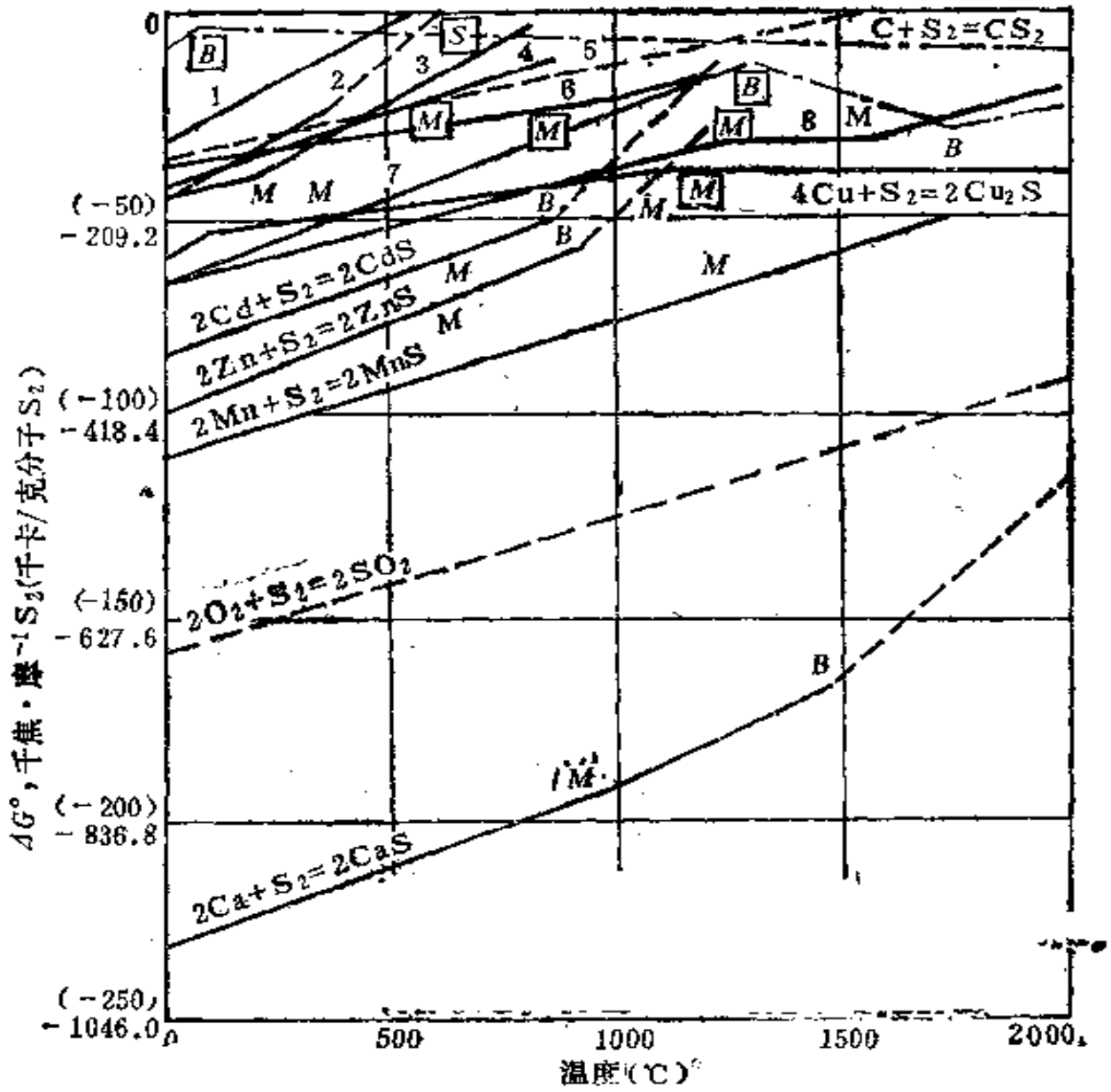


图 1.13　MS标准生成自由能变化与温度的关系

1—$2Cu_2S+S_2=4CuS$；　2—$2Hg+S_2=2HgS$；

3—$\frac{4}{5}Bi+S_2=\frac{2}{5}Bi_2S_3$；　4—$\frac{4}{3}Sb+S_2=\frac{2}{3}Sb_2S_3$；

5—$2H_2+S_2=2H_2S$；　6—$4Ag+S_2=2Ag_2S$；

7—$2Pb+S_2=2PbS$；　8—$2Fe+S_2=2FeS$

过程的自由能变化为：

$$\Delta G=\Delta G^\circ+RT\ln\frac{a'_{MCl_2}\cdot P'^{1/2}_{O_2}}{a'_{MO}\cdot P'_{Cl_2}}$$

若MCl_2、MO为凝聚相，则：

$$\Delta G=RT\ln\frac{P_{Cl_2}}{P^{1/2}_{O_2}}-RT\ln\frac{P'_{Cl_2}}{P'^{1/2}_{O_2}}$$

式中　P_{Cl_2}、P_{O_2}——反应平衡时气相中氯和氧的分压；

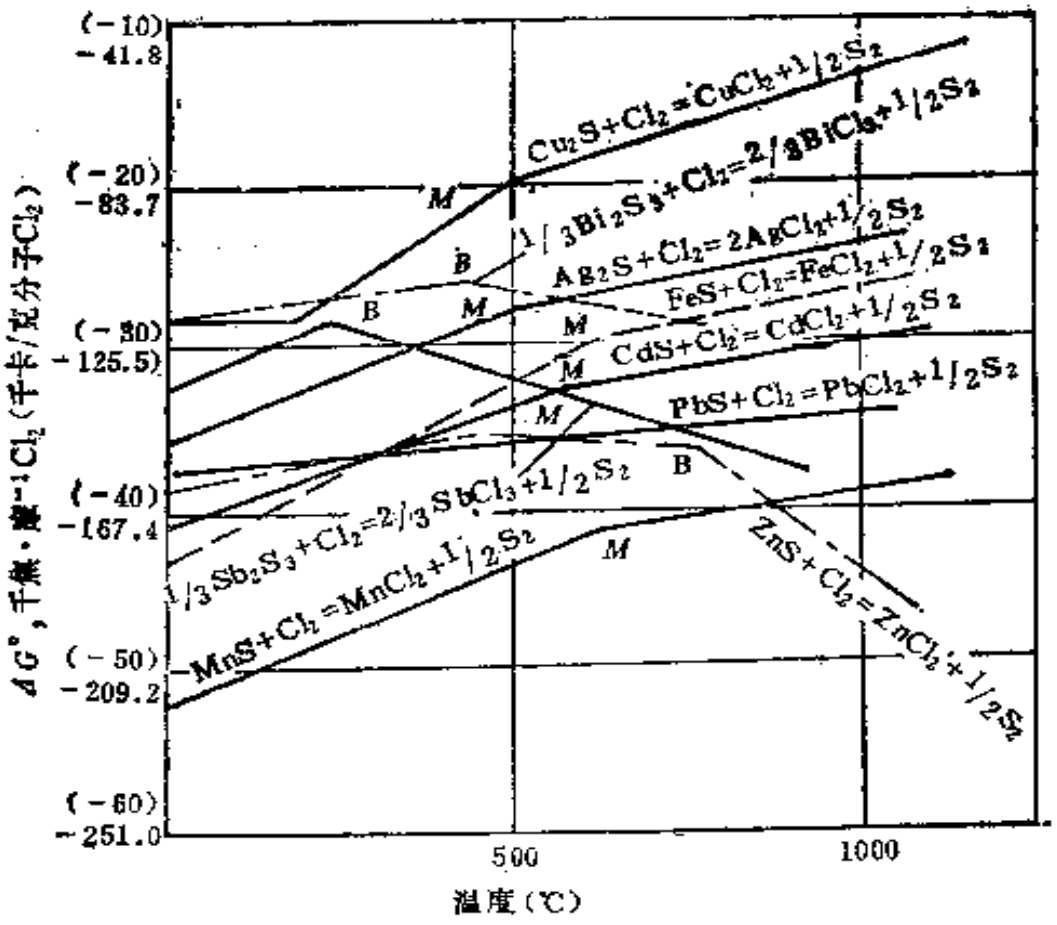


图 1.14　$MS-Cl_2$系反应的ΔG°—T图

P'_{Cl_2}、P'_{O_2}——反应体系气相中氯和氧的分压。

反应向生成氯化物方向进行的必要条件为$\Delta G<0$，即

$$\frac{P'_{Cl_2}}{P'^{1/2}_{O_2}}>\frac{P_{Cl_2}}{P^{1/2}_{O_2}}$$

否则，氯化物被氧所氧化。因此，金属氧化物被氯气氯化时需一定的氯氧比，此比值的大小与温度有关，而在一定温度下所需的最小氯氧比可用该温度下的ΔG°值进行估算。由于各金属氧化物氯化标准自由能变化值不同，在一定温度下控制一定的氯氧比即可达到选择性氯化分离的目的。

氯化过程中可采用增加氯气分压或降低氧气分压的方法提高体系的氯氧比，而加入还原剂是降低体系中氧气分压的最有效的方法。可与氧生成稳定化合物的还原剂有炭，一氧化碳、硫和氢

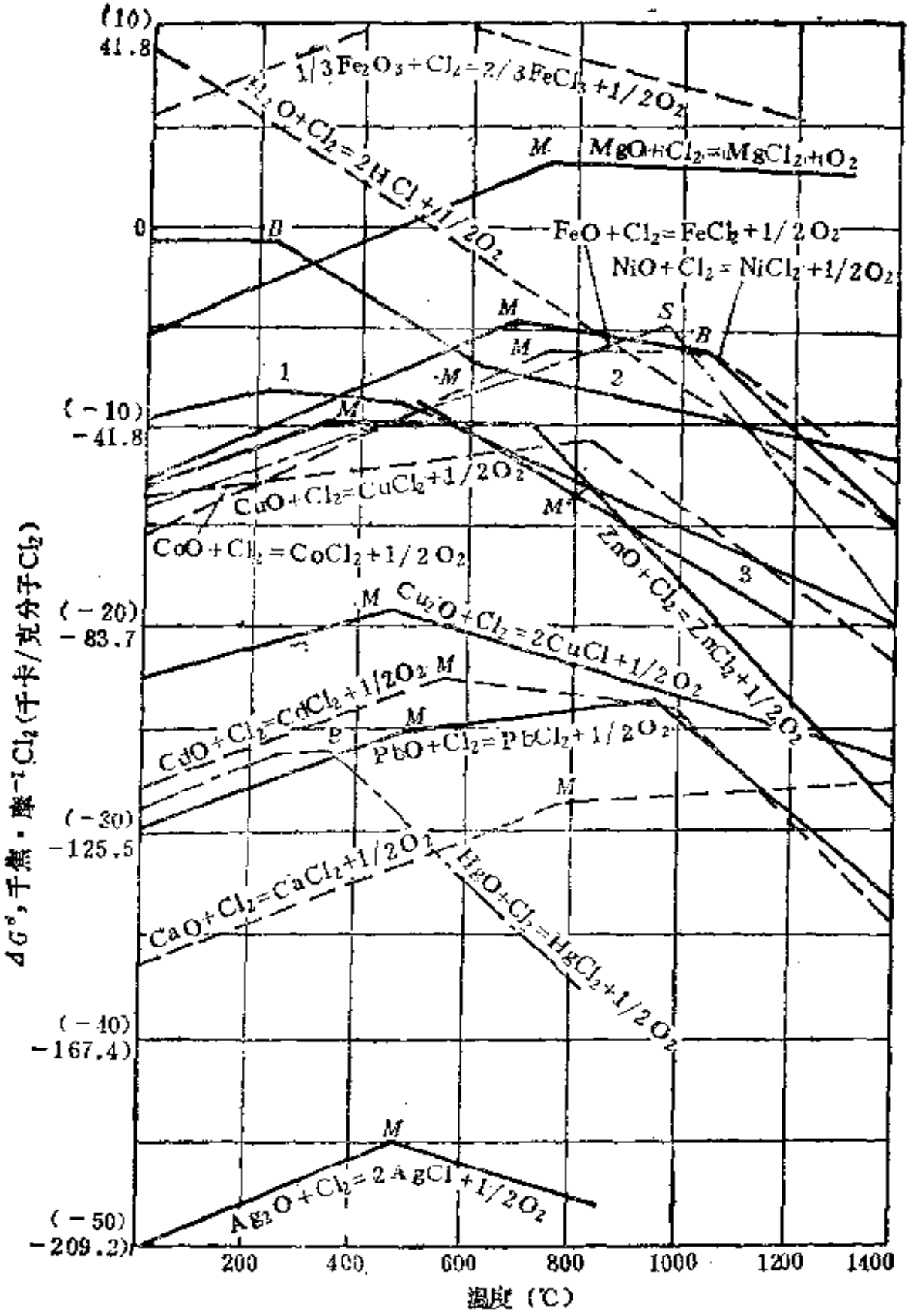


图 1.15　某些氧化物氯化反应的标准自由能变化与温度的关系

M、B、S—氯化物的熔点、沸点和升华温度；M'、B'—氧化物的熔点和沸点

$1—\frac{1}{3}Bi_2O_3+Cl_2=\frac{2}{3}BiCl_3+\frac{1}{2}O_2$；$2—\frac{1}{3}Sb_2O_3+Cl_2=\frac{2}{3}SbCl_3+\frac{1}{2}O_2$；

$3—SnO+Cl_2=SnCl_4+\frac{1}{2}O_2$

等（表1.10）。生产中常用的是碳和一氧化碳，此时的氯化反应为：

$$MO + C + Cl_2 = MCl_2 + CO \qquad (A)$$

$$MO + \frac{1}{2}C + Cl_2 = MCl_2 + \frac{1}{2}CO_2 \qquad (B)$$

$$MO + CO + Cl_2 = MCl_2 + CO_2 \qquad (C)$$

$$\Delta G^\circ_A = \Delta G^\circ_{MCl_2} + \Delta G^\circ_{CO} - \Delta G^\circ_{MO}$$

$$= \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_{CO}$$

$\therefore$ $\Delta G^\circ_A < \Delta G^\circ_1$（因$\Delta G^\circ_{CO}$为相当大的负值）

表 1.10 各种还原剂与氯反应时ΔG°值

反应	ΔG°/千焦/$\frac{1}{2}$克分子O_2（千卡/$\frac{1}{2}$克分子O_2）	
	500°C	1000°C
$C + \frac{1}{2}O_2 = CO$	−108.45 (−43.1)	−224.7 (−53.67)
$\frac{1}{2}C + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}CO_2$	−197.91 (−47.27)	−193.2 (−47.34)
$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	−215.32 (−51.43)	−171.65 (−41.00)
$\frac{1}{2}S + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}SO_2$	−152.81 (−36.50)	−134.81 (−32.20)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	−204.1 (−48.75)	−202.35 (−48.33)

某些金属氧化物加碳氯化时的$\Delta G^\circ - T$曲线如图1.16～1.17所示。将其与图1.15比较，可知有固体炭存在时，金属氧化物更易被氯气氯化，不仅原来易被氯气氯化的氧化物更易被氯气氯化，甚至某些难被氯气直接氯化的轻金属和稀有金属氧化物也变得易被氯化（如钛、镁、锡等氧化物）。

同理，采用气态氯化氢作氯化剂时，为了防止氯化物水解，气相中应有足够高的$\%HCl/\%H_2O$比值。可采用增加氯化氢分压或降低水蒸汽压力的方法提高体系中$\%HCl/\%H_2O$比值，而

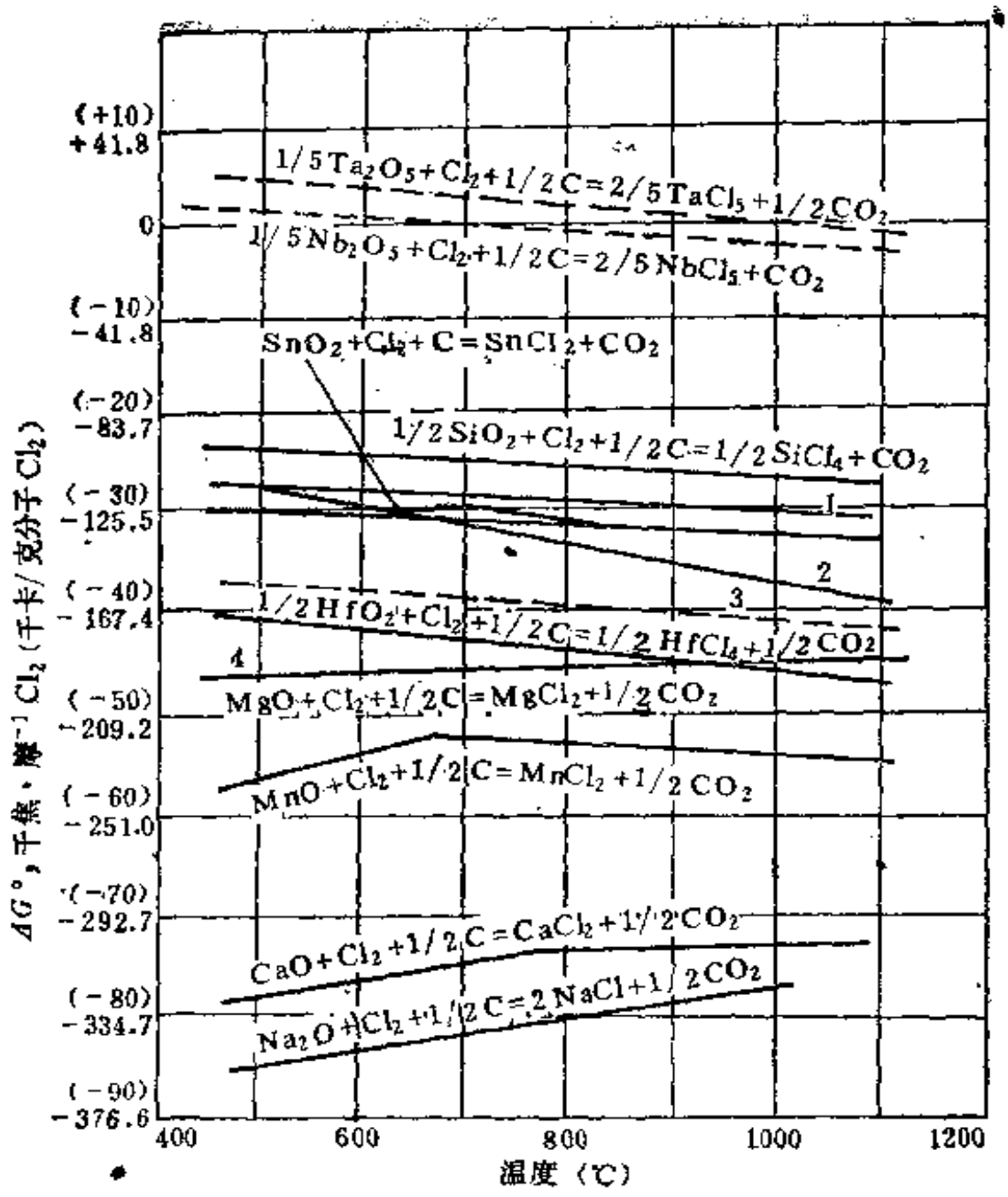


图1.17 $\frac{1}{n}Me_2O_n + \frac{1}{2}C + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{2}{n}MeCl_n + \frac{1}{2}CO_2$

的ΔG°—T图

1—$\frac{1}{2}ZrO_2 + Cl_2 + \frac{1}{2}C = \frac{1}{2}ZrCl_4 + \frac{1}{2}CO_2$；

2—$\frac{1}{2}TiO_2 + Cl_2 + \frac{1}{2}C = \frac{1}{2}TiCl_2 + \frac{1}{2}CO_2$；

3—$\frac{1}{3}Al_2O_3 + Cl_2 + \frac{1}{2}C = \frac{2}{3}AlCl_3 + \frac{1}{2}CO_2$；

4—$\frac{1}{3}Fe_2O_3 + Cl_2 + \frac{1}{2}C = \frac{2}{3}FeCl_3 + \frac{1}{2}CO_2$

尽量降低体系中水蒸汽压力是提高此比值最有效的方法。因此，焙烧物料应干燥，使用氢含量低的燃料以减少气相中的水分含量。同时，在一定温度下添加还原剂也能使难于被氯化氢氯化的氧化物变得较易被氯化。控制一定的$\%HCl/\%H_2O$比值即可达到选择氯化的目的。

除气态氯化剂外，工业上还常使用氯化钠和氯化钙等固体氯化剂。氯化钠和氯化钙具有很高的热稳定性，在一般焙烧温度下不会热离解。高温条件下，固体氯化剂虽可与物料组分发生相互反应，但固相间接触不良，其反应速度慢。因此，固体氯化剂的氯化作用主要是通过其它组分使其分解而得的氯气和氯化氢来实现的。试验表明，物料中的氧化硅、氧化铁、氧化铝等以及气相中的二氧化硫、氧和水蒸汽等皆可促进固体氯化剂的分解。其分解反应为：

$$2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2$$

$$2NaCl + SiO_2 + H_2O = Na_2SiO_3 + 2HCl$$

$$2NaCl + SiO_2 + \frac{1}{2}O_2 = Na_2SiO_3 + Cl_2$$

$$CaCl_2 + SO_2 + O_2 = CaSO_4 + Cl_2$$

$$CaCl_2 + SiO_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaSiO_3 + Cl_2$$

$$CaCl_2 + SiO_2 + H_2O = CaSiO_3 + 2HCl$$

固体氯化剂分解时的$\Delta G^\circ - T$图如图1.18所示，从图中曲线可知，SO_2和SO_3促进了固体氯化剂的分解，降低了分解温度，因此，氯化钠主要为氧化分解，但须借助其他组分的帮助，否则分解较难进行。

中温氯化焙烧时，促进氯化钠分解的最有效组分是炉气中的二氧化硫。因此，以氯化钠为氯化剂的中温氯化焙烧工艺要求原料应含有相当数量的硫，当硫含量不足时可加入适量的黄铁矿。若在中性或还原性气氛中进行氯化焙烧，则氯化钠的分解主要是

靠水蒸汽进行高温水解，而其它组分（如SiO_2等）可起促进作用，氯化钙常用作高温氯化挥发的氯化剂，二氧化硫虽可促进氯化钙的分解并降低其氧化分解温度，但氯化钙的低温过早分解是不利的，此时分解析出的氯气虽可使目的组分氯化但不能挥发，当氯化物随同未分解的氯化剂进入炉内高温区时，会因氯化钙的过早分解而造成氯气浓度不够，致使金属氯化物重新分解而降低氯化效果，且氯化钙分解生成的硫酸钙相当稳定，残留在焙砂中，影响焙砂的进一步利用。因此，高温氯化挥发时，原料中硫含量高是不利的。高温氯化挥发时使氯化钙分解的促进剂主要是氧化硅，氧化铁和氧化铝，但体系中一定要有氧和水。由于炉料含一定水分以及含氢燃料的燃烧，气相中总难免有水蒸气存在，有时可高达10%以上，故氯化钙的分解的主要产物常是氯化氢。由于

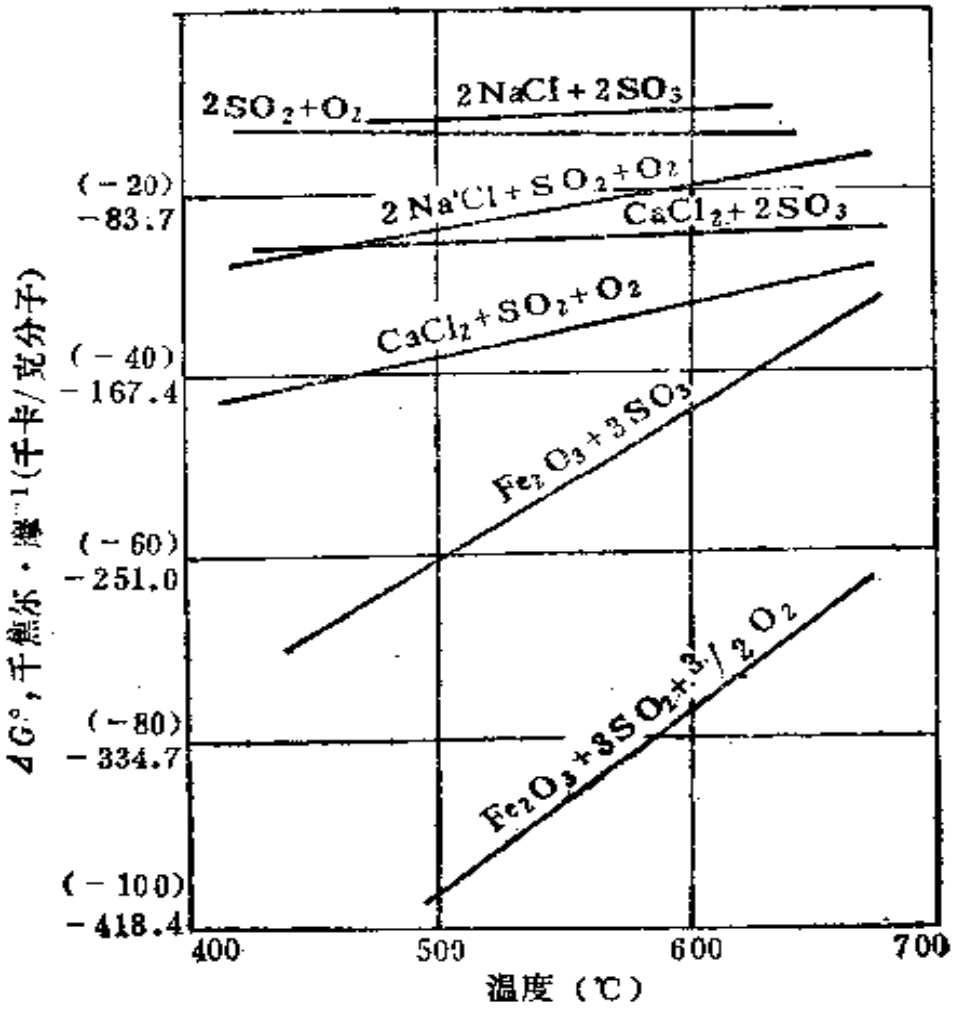


图 1.18 氯化剂分解反应的$\Delta G°$—T图

固体氯化剂的化学分解作用，有关气体氯化剂与物料组分的作用规律对固体氯化剂仍有指导作用。

矿物原料中除含简单的金属氧化物和硫化物外，有时还含有一些复杂的金属化合物、如硅酸盐、铁酸盐、铝酸盐和铝硅酸盐等。试验表明，复杂化合物较简单化合物难氯化，但复杂化合物的稳定性随温度的升高而降低，所以在高温氯化焙烧条件下，许多复杂金属化合物仍可被氯化，而且添加还原剂或气相缺氧条件下，可以提高复杂金属化合物的氯化效果。

影响氯化焙烧的主要因素为温度、氯化剂类型及浓度(用量)、气相组成、气流速度、物料粒度、孔隙度、物料矿物组成、化学组成、催化作用等。

目前，氯化焙烧工艺已用于处理黄铁矿烧渣、高钛渣、贫镍矿、红土矿、贫锡矿、复杂金矿及贫铋复合矿等。焙烧过程可在多膛炉、竖炉、回转窑或沸腾炉中进行。

除氯化焙烧工艺外，氯化离析也是处理某些难选矿石的有效方法之一，该法是在矿物原料中加入一定量的炭质还原剂（煤或焦粉）和氯化剂（$CaCl_2$或NaCl），在中性或弱还原气氛下加热，使有用组分从矿石中氯化挥发并同时在炭粒表面还原为金属颗粒，随后用物理选矿法将其富集为化学精矿。离析法从1923年问世至今已有半个多世纪的历史，难选氧化铜矿石的离析70年代已大规模工业化，而铅、锌、铋、锑、锡、镍．铁、金、银等矿石的离析仍处于研究阶段。

有关铜离析过程的机理和动力学，已提出各种不同的见解，但一般认为铜离析过程可分为三个阶段：

1．食盐水解产生氯化氢气体

在700～800℃条件下、食盐与矿石中的水蒸气和氧化硅或铝硅酸盐作用可产生氯化氢：

$$2NaCl + H_2O + xSiO_2 = Na_2O \cdot xSiO_2 + 2HCl\uparrow$$

$$4NaCl + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O =$$

$$(Na_2O)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4HCl\uparrow$$

试验表明，水蒸气是使食盐分解的必要条件，而氧化硅和铝硅酸盐仅起促进作用。在铜离析条件下，食盐水解速度快、氯化氢的平衡压力几乎瞬间就达到。NaCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、NaF、NaBr、NaI、$KClO_3$及其不同比例的混合物皆可使铜离析，但食盐的离析效果最好，氯化钙次之，其他试剂的离析效果较差。

2．氧化铜的氯化与挥发

氧化铜或氧化亚铜的氯化挥发可表示为：

$$2CuO+2HCl=\frac{2}{3}Cu_3Cl_3+H_2O+\frac{1}{2}O_2$$

$\Delta G^{\circ}_{800℃}=-27.2$千焦/克分子（$-6.5$千卡/克分子）

$$Cu_2O+2HCl=\frac{2}{3}Cu_3Cl_3+H_2O$$

$\Delta G^{\circ}_{800℃}=-56.52$千焦/克分子（$-13.5$千卡/克分子）

试验表明，氯化氢的扩散速度快，氯化反应在矿石中均匀进行。因此，氯化速度取决于氯化氢气体与分散在矿石中的铜离子间的化学反应速度。体系中含CO时可提高氯化反应速度，但CO浓度有一极大值，且为温度的函数（如750℃约10%，825℃时为5%）。这可能为氧化铜的早期还原除去晶格氧使其转变为活性较大的氧化亚铜的缘故。当CO浓度达极限值后，可使氧化铜就地还原为金属铜，而金属铜的活性小，故继续增大CO浓度对氯化速度的影响甚微。

3．氯化亚铜被氢还原并析出于炭粒表面

氯化亚铜还原可能有多种机理，但被氢还原较为公认：

$$\frac{2}{3}Cu_3Cl_3+H_2=2Cu+2HCl\uparrow$$

反应再生的氯化氢可重新氯化氧化铜，故离析所需的氯化剂用量远较化学理论量低。氢是氯化亚铜的活泼还原剂。在离析条件下，氢的来源有：炭质还原剂本身所含挥发分的裂化以及水煤气反应：

$$C+H_2O=CO+H_2 \qquad \Delta G^{\circ}_{800℃}=-17.29\text{千焦/克分子}$$

(−4.13千卡/克分子)

$CO+H_2O=CO_2+H_2$　　$\Delta G^{\circ}_{800℃}=-1.424$千焦/克分子

(−0.3千卡/克分子)

$C+CO_2=2CO$　　$\Delta G^{\circ}_{800℃}=-16.54$千焦/克分子

(−3.95千卡/克分子)

所产生的氢气吸附于炭粒表面，将氯化亚铜蒸气还原为金属铜粒，炭粒则成为金属铜沉积和发育的核心。若不加炭粒作还原剂，被氢气还原的细粒金属铜将分布于脉石和炉壁表面而难于回收。

此外，也有人认为是氯化亚铜蒸汽与炽热的炭粒和水蒸气接触时直接被还原为金属铜：

$$2Cu_2Cl_2+C+2H_2O=4Cu+4HCl+CO_2$$

还有人认为还原按下式进行：

$$Cu_2Cl_2+H_2O=Cu_2O+2HCl$$

$$Cu_2O+CO-2Cu+CO_2$$

$$CO_2+C=2CO$$

氯化亚铜的还原发生在炭粒表面上是由于炭粒可产生一氧化碳。

影响离析结果的主要因素有：矿石性质、温度、离析反应时间、氯化剂类型及用量、还原剂类型及用量、水分含量及工业炉型等。

试验表明，各种难选的氧化铜矿均可用离析法处理、硫化铜矿应预先氧化焙烧才能进行离析，原料中硫含量应低于0.3%。碱性脉石分解产生的氧化钙会降低铜的离析速度，方解石的有害影响甚于白云石。矿石粒度主要取决于炉料加热方式，若用回转窑可粗些。离析温度与矿石性质，热交换条件有关，含碱性脉石时，离析温度一般应低于其分解温度，温度太高可使炉料发粘或局部熔化而使操作困难，并使松脆易磨易浮的离析铜转变为致密有延展性的难磨难浮的片铜。氧化铜矿的开始离析温度约600℃，但有效的离析温度一般为700～800℃或稍高些。离析反应时间与反应温度等因素有关。在炉料不熔结条件下，适当提高温度，热

工传热好可缩短反应时间。当其它条件相同时，适当增加离析反应时间则可提高铜的回收率。工业上常用食盐作氯化剂，盐比(盐与矿重之比)与热工制度、炉型及矿石性质有关。原料中钙、铁含量高时的盐比较硅质原料高，两段离析的盐比为0.1～1.0%，而一段回转窑离析的盐比则高达1.8～2.0%。食盐的粒度影响甚微，不用细磨。常用煤粉、焦炭粉或石油焦作还原剂，其用量与还原剂特性(类型、挥发分含量、固定碳含量、灰分及粒度组成等)、热工制度及原料性质有关。两段离析的还原剂用量约0.5～1.5%，直接加热的一段离析的还原剂用量约3.5～4.0%。还原剂粒度和挥发分含量对离析铜的特性有很大影响。水蒸气是离析时食盐水解的必要条件，原料带入的水分及离析过程产生的水分足可保证此条件，故不需补加水。试验表明，气相中水分含量高达30%时不影响铜的离析，且有助于抑制氧化铁矿物的氯化离析。

工业上有一段离析和两段离析两种工艺，前者是将矿石、氯化剂和还原剂混合后在同一设备中进行加热、氯化挥发和离析，该工艺流程简单，金属挥发损失小，但热利用率低，还原剂和氯化剂用量大，离析反应所需气氛难于保证。两段离析是预先将矿石加热至离析温度，然后进入离析室与氯化剂、还原剂混合进行氯化挥发和离析，其优点是反应气氛易保证，氯化剂、还原剂用量小，炉气腐蚀性小，离析指标高，但加热后的矿石很难与氯化剂、还原剂混合均匀，离析温度较难保证，离析反应器难密封，排料装置较复杂。

1973年瑞典明普罗（MIPRO）公司申请了机械窑的专利。机械窑是内衬隔热耐磨衬里和以氧化铝球为磨矿介质的球磨机，操作时可将机械功转变为热能，从而可在还原气氛中及添加煤和其他试剂（如卤化物）的条件下对矿石和矿石产品进行热处理。用机械窑对含镍红土矿进行半工业试验表明，将干燥矿石在焙烧炉内加热至950℃，然后将热矿和氯化钙及焦炭一起投入机械窑进行热处理，产物在中性气氛中冷至100℃，经棒磨、磁选，可得含镍60%的镍铁富集物，镍回收率高达90%。试验表明，在

衬里和介质磨损及窑表面热损失方面均未出现严重问题。此类型机械窑是离析及其它热处理工艺较理想的设备。

1.5 钠盐烧结焙烧

钠盐焙烧是在矿物原料中加入钠盐（如碳酸钠、食盐、苛性钠、硫酸钠等）在一定温度和气氛条件下，使难溶的目的组分矿物转变为可溶性的相应钠盐的焙烧过程。所得焙砂（烧结块）可用水、稀酸或稀碱性进行浸出，目的组分转入溶液，从而达到分离富集目的组分的目的。本工艺可用于提取有用组分，也可用于除去难选粗精矿中的某些杂质。

工业上常用此工艺提取钨、钒等有用组分。难处理的低度钨矿物原料、钾钒铀矿、铝土矿等难选矿物原料的钠化焙烧过程的主要反应为：

$$2FeWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{700\sim850^\circ C} 2Na_2WO_4 + Fe_2O_3 + 2CO_2\uparrow$$

$$3MnWO_4 + 3Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{700\sim850^\circ C} 3Na_2WO_4 + Mn_3O_4 + 3CO_2\uparrow$$

$$2MnWO_4 + 2Na_2CO_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{700\sim850^\circ C} 2Na_2WO_4 + Mn_2O_3 + 2CO_2\uparrow$$

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{860^\circ C} CaSiO_3 + Na_2WO_4 + CO_2\uparrow$$

$$2Al(OH)_3 + 2NaOH \xrightarrow{100^\circ C} 2NaAl(OH)_4$$

$$AlOOH + NaOH + H_2O \xrightarrow{155\sim175^\circ C} NaAl(OH)_4$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \xrightarrow{230\sim240^\circ C} 2NaAl(OH)_4$$

$$K_2O\cdot 2UO_3\cdot V_2O_5 + 6Na_2CO_3 + 2H_2O \xrightarrow{100\sim180^\circ C} 2Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2KVO_3 + 4NaOH$$

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaVO_3 + CO_2$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$$

钠化焙烧温度较一般焙烧温度高，它接近物料软化点，但仍低于物料的熔点，此时熔剂熔融形成部分液相，使反应试剂较好地与炉料接触，可增加反应速度。因此，此作业的目的不是烧结，而是使难溶的目的组分矿物转变为相应的可溶性钠盐，烧结块可直接送去水淬浸出或冷却磨细后送去浸出。

此工艺除用于提取某些有用组分外，还常用于除去难选粗精矿中的某些杂质以提高精矿质量，如用于除去锰精矿、铁精矿、石墨精矿、金刚石精矿、高岭土精矿等粗精矿中的磷、铝、硅、钒、铁、钼等杂质，其除杂质的主要反应为：

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{700\sim800^\circ C} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{500\sim800^\circ C} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3PO_4 + 3CaCO_3$$

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 4\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow$$

$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow 2Na_2AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{500\sim800^\circ C} 2NaAlO_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{500\sim800^\circ C} 2NaFeO_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaFeO_2 + CO_2$$

……

所生成的钠盐在后续的浸出过程中均转入溶液，但铝酸钠和亚铁酸钠在弱碱介质中发生水解：

$$2NaFeO_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe_2O_3\cdot H_2O + 2NaOH$$

$$NaAlO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$$

因此，浸出pH值因除杂类型而异。

1.6 煅烧

煅烧是天然化合物或人造化合物的热离解或晶形转变过程，

此时化合物受热离解为一种组成更简单的化合物或发生晶形转变。碳酸盐的热离解常称为焙解。煅烧作业可用于直接处理矿物原料以适于后续的工艺要求，也可用于化选后期处理以制取化学精矿，满足用户对产品的要求。

煅烧过程的反应可表示为：

$$MCO_3 = MO + CO_2$$

$$MSO_4 = MO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$MS_2 = MS + \frac{1}{2}S_2$$

$$(NH_4)_2WO_4 = WO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

……

影响煅烧过程的主要因素为煅烧温度、气相组成、化合物的热稳定性等。某些碳酸盐、氧化物的离解压与温度的关系如图1.19和图1.20所示：从图中曲线可知，当气相中 P_{CO_2} 分压相同时，菱铁矿较易焙解，方解石最稳定。在大气中($P_{O_2}=0.02mp$)，最稳定的氧化物是磁铁矿，而银、汞氧化物易热离解。因此，银、汞可呈自然金属态存在于地壳中。

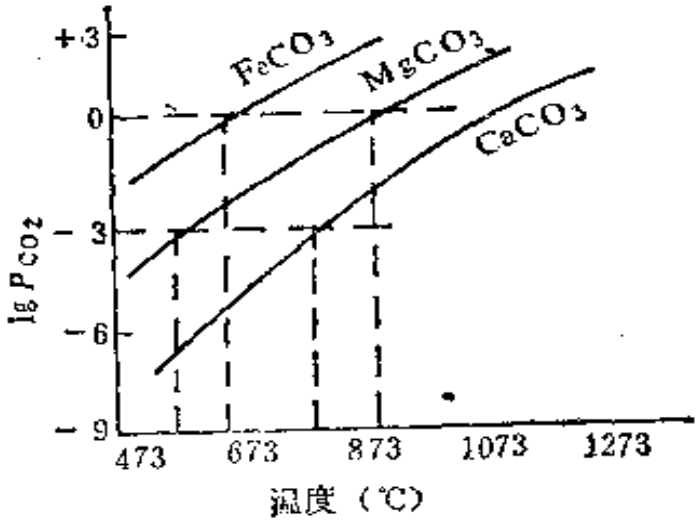


图 1.19 碳酸盐离解压与温度的关系

各种化合物热离解的基本规律大致相同，下面以碳酸盐为例讨论适用于各种化合物热离解的一般规律。化合物的热离解一般

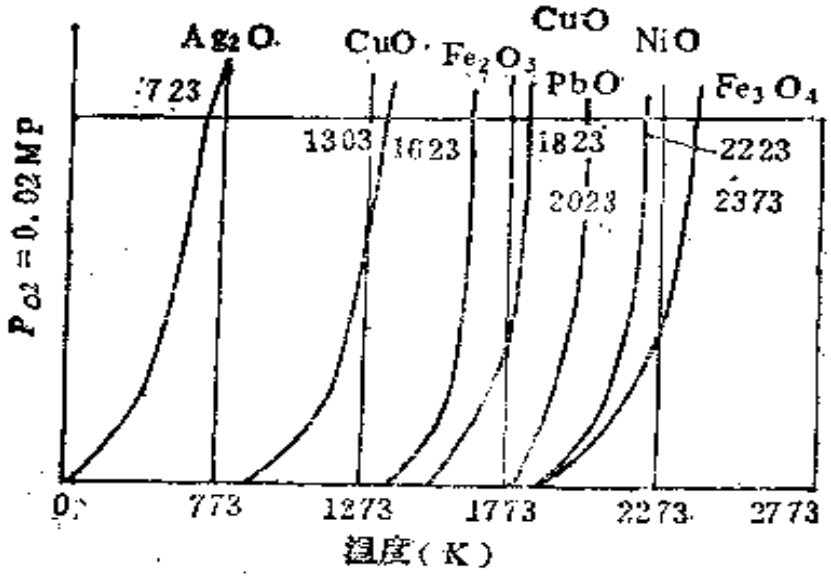


图 1.20 某些氧化物的离解压与温度的关系

是可逆的，温度升高时化合物离解，而温度降低时离解产物又重新化合。对碳酸盐而言，可用下式表示：

$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$$

在固相间无液相存在的最简单条件下，即碳酸盐和氧化物均呈纯结晶相存在时，上述反应的平衡常数仅决定于二氧化碳的分压：

$$K_P = P_{CO_2(MCO_3)}$$

在碳酸盐焙解体系中，有两个独立组元和三个相，根据相律，该体系的自由度为1，即：$f = c - p + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$。说明碳酸盐焙解体系中，在相成分不变的条件下，二氧化碳的平衡分压仅决定于温度。

一般将平衡分压称为该化合物的离解压。它不仅表示体系实际存在的平衡状态，而且可作为衡量该化合物热稳定度的标准。化合物的离解压愈高，则该化合物的热稳定度愈小，愈易热离解。化合物的离解压可由实验测定，也可用化学热力学的方法进行计算。当离解压的数值很小[如小于980665帕(10^{-2}大气压)]时，只能用计算法求得。

根据等温方程式，体系的自由能变化为：

$$\Delta G=\Delta G^{\circ}+RT\ln\sim Q$$
$$=-RT\ln K_P+RT\ln Q$$
$$=RT\ln P_{CO_2}-RT\ln P_{CO_2(MCO_3)}$$
$$=4.756T[\lg P_{CO_2}-\lg P_{CO_2(MCO_3)}]$$

式中 $P_{CO_2(MCO_3)}$ ——碳酸盐的平衡离解压；

P_{CO_2} ——气相中二氧化碳的实际分压。

碳酸盐焙解时体系自由能的变化值表示金属氧化物对二氧化碳亲和力的大小。当$P_{CO_2}=98066.5$帕(1大气压)时，$\Delta G=\Delta G^{\circ}$，此时的亲和力称为标准化学亲和力。因此，$\Delta G^{\circ}$值可作为衡量碳酸盐的热稳定度或氧化物对二氧化碳的化学亲和力的标准。ΔG°愈负或$P_{CO_2(MCO_3)}$愈大，金属氧化物对二氧化碳的亲和力愈小，碳酸盐愈易热离解，热离解的温度愈低。当$P_{CO_2}>P_{CO_2(MCO_3)}$时，$\Delta G>0$，反应向生成碳酸盐的方向进行：当$P_{CO_2}<P_{CO_2(MCO_3)}$时，$\Delta G<0$，反应向碳酸盐热离解的方向进行。

根据上述原理即可选择碳酸盐的热离解条件。图1.21为某些碳酸盐的离解压曲线，从图可知，在某一温度下，菱铁矿的离解压最大，菱镁矿次之，方解石的离解压最小。因此，菱铁矿的热稳定度最小，方解石的热稳定度最大，菱镁矿居中。如果热离解条件选在a点，则菱铁矿和菱镁矿热离解而方解石不热离解。要使方解石热离解可采用提高温度（箭头Ⅰ）或用降低气相中二氧化碳的分压（箭头Ⅱ）的方法来实现。但在低温时碳酸盐的离解压很小，以致用降低二氧化碳的分压的方法来实现碳酸盐的热离解是不可能，其次从动力学方面考虑，低温时也难保证碳酸盐的热离解速度。因此，工业上一般是将矿物原料加热至一定温度而使碳酸盐热离解。碳酸盐开始热离解温度与气相中二氧化碳的分压有关，如当$P_{CO_2}=98066.5$帕(1大气压)时，碳酸钙的焙解温度为910℃，而在空气中[此时$P_{CO_2}=294.199$帕(0.003大气压)]、碳酸钙开始焙解的温度为530℃。但在低温时，由于$P_{CO_2(MCO_3)}\ll 1$，从而要使碳酸盐焙解是相当困难的。而在高温时，$P_{CO_2(MCO_3)}$相当大，所以要阻止碳酸盐焙解也相当困难。碳

酸盐的热稳定度愈大，其焙解的开始温度和化学沸腾温度（离解压为98066.5帕（1大气压）时的焙解温度）也愈高。

由于各种化合物（如碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硫化物、含氧酸盐等）的热稳定度不同，控制煅烧温度和气相组成即可选择性地改变某些化合物的组成或发生晶形转变，再用相应方法处理即可达到除杂和使有用组分富集的目的。如菱铁矿为弱磁性矿物，可在中性或弱氧化性气氛下加热至570℃以上，使其转变为强磁性的四氧化三铁，然后用磁选法进行富集。石灰石和菱镁矿可在900℃左右的温度条件下焙解为氧化钙和氧化镁，氧化钙可用消化法分离，氧化镁可用重选法回收（因其密度为1.3～1.6g/cm³）。因此，碳酸盐型磷矿可用煅烧-消化工艺进行选别而获得优质磷精矿。锰矿物的可浮性随煅烧温度的提高而增大，最适宜的煅烧温度为600～1000℃，此条件下锰矿物转变为稳定的黑锰矿。

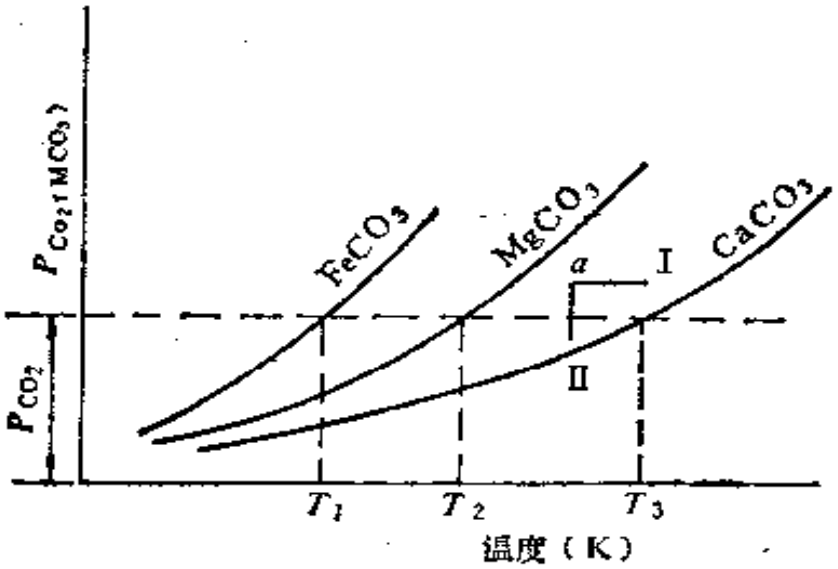


图 1.21 某些碳酸盐的热离解曲线

此外，在1000℃左右的温度条件下，可使α-锂辉石（不与硫酸反应）转变为能被硫酸分解的β-锂辉石，且岩体体积发生变化，可用空气分级法从围岩中分离出细级别的β-锂辉石。绿柱石在1700℃条件下在电弧炉中进行热处理，随后进行制粒淬火，可使其转变为易溶于硫酸的无定形态（玻璃状）绿柱石。

2 矿物原料浸出

2.1 概述

浸出是溶剂选择性地溶解矿物原料中某组分的工艺过程。矿物原料浸出的任务是选择适当的溶剂使矿物原料中的目的组分选择性地溶解，使其转入溶液中，达到有用组分与杂质组分或脉石组分相分离的目的。因此，浸出过程本身是一个目的组分的提取和分离的过程。进入浸出作业的原料一般为难于用物理选矿法处理的原矿、物理选矿的中矿、尾矿、粗精矿、贫矿、表外矿和冶金中间产品等。依据矿物原料的特性，矿物原料可预先焙烧而后浸出或直接进行浸出。所以，对矿物原料的化学选矿而言，浸出作业具有较普遍的意义。

用于浸出的试剂称为浸出剂，浸出所得的溶液称为浸出液，浸出后的残渣称为浸出渣。实践中常采用有用组分或杂质组分的浸出率、浸出过程的选择性、试剂耗量等指标来衡量浸出过程。某组分的浸出率是指浸出条件下该组分转入溶液中的量与其在原料中的总量之比，设原料干重为Q（吨）、某组分的品位为α（%），浸出液体积为V（米^3）、该组分在浸出液中的浓度为C（吨/米^3），浸渣干重为m（吨）、渣品位为δ（%），则该组分的浸出率（$\varepsilon_{浸}$）为：

$$\varepsilon_{浸}=\frac{VC}{Q\alpha}\times 100\%$$

$$=\frac{Q\alpha-m\delta}{Q\alpha}\times 100\% \qquad (2.1)$$

浸出过程中，组分1和组分2的浸出选择性（β）为：

$$\beta=\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \qquad (2.2)$$

浸出选择性是各组分的浸出率之比，此值愈接近1，则其浸出选择性愈差。

目前浸出方法较多，有各种不同的分类方法，依浸出试剂可分为水溶剂浸出和非水溶剂浸出，前者是用各种无机化学试剂的水溶液或水作浸出试剂，后者是用有机溶剂作浸出试剂。详细分类如表2.1所示。

表 2.1　浸出方法依试剂分类表

浸出方法		常用的浸出试剂
水溶剂浸出	酸　法	稀硫酸、浓硫酸、盐酸、硝酸、王水、氢氟酸、亚硫酸
	碱　法	碳酸钠、苛性钠、氨水、硫化钠等
	盐　浸	氯化钠、氯化铁、氯化铜、硫酸铁、次氯酸钠等
	热压浸出	酸或碱
	细菌浸出	硫酸铁＋菌种＋硫酸
	水　浸	水
非水溶剂浸出		有机溶剂

依浸出过程中物料的运动方式可将其分为渗滤浸出和搅拌浸出。渗滤浸出是浸出试剂在重力作用下自上而下或在压力作用下自下而上通过固定物料层的浸出过程，其中又可分为就地渗滤浸出（地浸），矿堆渗滤浸出(堆浸)和槽渗滤浸出（槽浸）等。搅拌浸出是将磨细的物料与浸出试剂在搅拌槽中进行强烈搅拌时的浸出过程。渗滤浸出只用于某些特定的条件，而搅拌浸出使用较普遍。

依浸出时的温度和压力条件，可将其分为热压浸出和常温常压浸出。目前，常压浸出较常见，但热压浸出可加速浸出过程，提高浸出率，是一种有前途的浸出方法，应用愈来愈广。

进入浸出作业的矿物原料组成（化学组成和矿物组成）均较复杂，有用组分一般呈硫化物、氧化物、各种含氧酸盐和自然金属等形态存在，脉石矿物一般为硅酸盐、铝酸盐和碳酸盐，有时

表 2.2 常用浸出试剂及其应用范围

浸出试剂	浸出矿物类型	备注
稀硫酸	铀、钴、镍、铜、磷等氧化物，镍、钴、铀硫化物，磁黄铁矿	酸性脉石
稀硫酸＋氧化剂	有色金属硫化矿、晶质铀矿、沥青铀矿、含砷硫化矿	酸性脉石
盐酸	氧化铋、辉铋矿、磷灰石、白钨矿、氟碳铈矿、复稀金矿、辉锑矿、磁铁矿、白铅矿	酸性脉石
热浓硫酸	独居石、易解石、褐钇铌矿、钇易解石、复稀金矿、黑稀金矿、氟碳铈矿、烧绿石、硅铍钇矿、榍石	酸性脉石
硝酸	辉钼矿、银矿物，有色金属硫化物、氟碳铈矿、细晶石、沥青铀矿	同上
王水	金、银、铂族金属	同上
氢氟酸	钽铌矿物、磁黄铁矿、软锰矿、钍石、烧绿石、榍石、褐石、磷灰石、云母、石英、长石	同上
亚硫酸	软锰矿、硬锰矿	同上
氨水	铜、镍、钴氧化矿、铜硫化矿、铜、镍、钴金属、钼华	碱性脉石
碳酸钠	白钨矿、铀矿	
硫化钠＋苛性钠	砷、锑、锡、汞硫化矿	
苛性钠	铝土矿、铅锌硫化矿、锑矿、含砷硫化物、独居石	
氯化钠	白铅矿、氯化铅、吸附型稀土矿、氯化焙砂、烟尘、	
氰化钠	金、银、铜矿物	
高价铁盐＋酸	有色金属硫化矿、铀矿	
氯化铜	铜、铅、锌、铁硫化矿	
硫脲	金、银、铋、汞矿	
氯水	有色金属硫化矿、金、银	
热压氧浸	有色金属硫化矿、金、银、独居石、磷钇矿	
细菌浸出	铜、钴、铀、铀矿等	
水浸	水溶性硫酸铜、硫酸化焙烧产物、钠盐烧结块等	
硫酸铵等盐溶液	吸附型稀土矿	

还含有碳质和有机物质。矿物原料的结构构造也相当复杂，各组分除呈单矿物存在外，有时还呈微粒、胶体、结合体或染色体等形态存在。为了使原料中某些难溶矿物（如硫化物、硅酸盐等）转变为易于浸出的化合物、除去有机物质或使某些杂质矿物转变为难于浸出的形态，改善矿物原料结构，浸出前可预先对矿物原料进行焙烧，然后浸出焙砂或焙烧烟尘。无疑，为了使目的组分矿物暴露于矿粒表面，以利于目的组分的浸出，浸出前照例有破碎和磨矿作业、有时还有配料、预浸等作业，这些准备作业的目的是为浸出作业准备较好的作业条件。

浸出方法和浸出试剂的选择主要取决于矿物原料中有用矿物和脉石矿物的矿物组成、化学组成及矿石结构构造。此外，还应考虑浸出试剂价格，浸出试剂对目的组分矿物的分解能力及对浸出设备的腐蚀性能等因素。如目的矿物为硫化矿物并含有较多量的碳酸盐时，则不宜直接采用酸浸，除可预先用浮选法分离硫化矿物外，可采用预先氧化焙烧而后酸浸或采用氧化酸浸及热压酸浸的方法处理。原料含硫化物多时也不宜直接采用碳酸钠溶液浸出。常用浸出试剂、处理原料及其应用范围列于表2.2中，可供选用时参考。

2.2 浸出过程的理论基础

2.2.1 浸出过程的热力学

浸出是水溶液中多相体系的化学反应过程。根据浸出时化学反应的实质可分为氧化-还原反应和非氧化-还原反应两大类。每一大类又可分为有氢离子参加反应和没有氢离子参加反应的两个小类。

对氧化-还原反应而言，有氢离子参加反应时由A物质变为B物质的反应可用下列通式表示：

$$aA + mH^{+} + ne = bB + cH_2O \qquad (2.3)$$

其平衡电极电位可用能斯特（Nerst）公式表示：

$$\varepsilon=\varepsilon^\circ+\frac{RT}{nF}\ln Q$$

式中 ε——非标准状态下的溶液电位（伏）；

ε°——标准状态下的电极电位（伏）；

Q——非标准状态下的活度商；

R——气体常数（8.31焦·度$^{-1}$·摩尔$^{-1}$）；

T——绝对温度（非特指时一般为298°K）；

n——参加反应的电子数；

F——法拉第常数（96500库仑·摩尔$^{-1}$）。

将其代入上式，则得：

$$\varepsilon=\varepsilon^\circ-\frac{RT}{nF}\ln\frac{[B]^b\cdot[H_2O]^e}{[A]^a\cdot[H^+]^m}$$

$$=\varepsilon^\circ+\frac{8.31\times298}{96500n}\times2.3\lg\frac{[A]^a\cdot[H^+]^m}{[B]^b}$$

$$=\varepsilon^\circ+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{[A]^a\cdot[H^+]^m}{[B]^b}$$

$$=\varepsilon^\circ+\frac{0.0591}{n}(a\lg a_A-m\mathrm{pH}-b\lg a_B)\quad(2.4)$$

由式2.4可知，对于有氢离子参加的氧化-还原反应而言，反应进行的程度由溶液的电位和pH值决定。

若氧化-还原反应无氢离子参加，则反应为：

$$aA+ne=bB\quad(2.5)$$

其平衡条件为：

$$\varepsilon=\varepsilon^\circ+\frac{0.0591}{n}(a\lg a_A-b\lg a_B)\quad(2.6)$$

即对无氢离子参加的氧化-还原反应而言，反应进行的程度仅与溶液的电位有关。

对非氧化-还原反应而言，有氢离子参加时由A物质变为B物

质的反应可以下列通式表示：

$$aA + mH^+ = bB + cH_2O \qquad (2.7)$$

该反应的平衡常数为：

$$K = \frac{[B]^b \cdot [H_2O]^c}{[A]^a \cdot [H^+]^m} = \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot [H^+]^m}$$

$$\lg K = b\lg a_B - a\lg a_A + m\mathrm{pH}$$

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{m}\lg K - \frac{1}{m}(b\lg a_B - a\lg a_A)$$

当$a_A = a_B = 1$时，$\mathrm{pH}^\circ = \frac{1}{m}\lg K$，代入得：

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pH}^\circ - \frac{1}{m}(b\lg a_B - a\lg a_A) \qquad (2.8)$$

即对有氢离子参加的非氧化-还原反应而言，反应进行的程度仅由溶液的pH值决定。

同理可知无氢离子参加的非氧化-还原反应的平衡条件为：

$$\lg K = b\lg a_B - a\lg a_A \qquad (2.9)$$

即无氢离子参加的非氧化-还原反应进行的程度取决于其反应平衡常数。

综上所述，水溶液中的化学反应及其平衡条件可综合如表2.3所示。

从表2.3可知，水溶液中的化学反应与溶液电位、pH值和组分活度有关，在指定温度、压力下，可将电位和pH值表示在平面图上（电位—pH图）。电位—pH图是近三十多年才发展起来的，它可指明反应自动进行的条件、指明物质在水溶液中稳定存在的区域和范围，可为浸出，分离和电解等作业提供热力学依据。常见的电位—pH图有金属-水系、金属-络合剂-水系、硫化物-水系，70年代以来，由于热压技术的应用，又出现了高温电位—pH图。

绘制电位-pH图时，习惯规定电位采用还原电位，反应方程

表 2.3 水溶液中的化学反应分类表

反应类型		与化学平衡有关者	平衡表达式
非氧化-还原反应	无H^+又无e	— — m及$n=0$	$\lg K = b\lg a_B - a\lg a_A$
	有H^+无e	pH — $m\neq 0$, $n=0$	$pH = pH^\circ - \frac{1}{m}(b\lg a_B - a\lg a_A)$
氧化-还原反应	无H^+有e	— ε $m=0$, $n\neq 0$	$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^\circ + \frac{0.0591}{n}(a\lg a_A - b\lg a_B)$
	有H^+有e	pH ε $m\neq 0$, $n\neq 0$	$\varepsilon_3 = \varepsilon_3^\circ + \frac{0.0591}{n}(a\lg a_A - b\lg a_B - m\mathrm{pH})$

左边为氧化态、电子e和H^+，反应方程右边为还原态。

绘图步骤一般为：1）确定体系中可能发生的各类反应及每个反应的平衡方程式；2）由有关的热力学数据计算反应的ΔG_T°，求出平衡常数K或ε_T°；3）导出各个反应的ε_T与pH的关系式；4）根据ε_T与pH的关系式，在指定离子活度或气相分压的条件下，计算出各个温度下的ε_T和pH值；5）绘图。

下面以Fe—H_2O系ε—pH图为例，说明25℃下ε—pH图的一般绘制方法。Fe—H_2O系有关的主要反应及平衡条件关系式为：

1．氧化-还原反应

$$Fe^{2+} + 2e = Fe$$

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{0.0591}{n}(\lg a_{Fe^{2+}} - \lg a_{Fe})$$

由于$a_{Fe}=1$、$n=2$、$\Delta G_{Fe}^\circ = 0$、$\Delta G_{Fe^{2+}}^\circ = -84935$焦·摩尔$^{-1}$

$$\because \quad nF\varepsilon^\circ = -\Delta G^\circ$$

$$\therefore \varepsilon^\circ = \frac{-[0-(-84935)]}{96500\times 2}$$

$$= -0.441\text{伏特}$$

故 $$\varepsilon = -0.441 + 0.0295\lg a_{Fe^{2+}} \qquad (1)$$

同理可得：

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$

$$\varepsilon = 0.771 + 0.0591\lg\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (2)$$

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Fe + 2H_2O$$

$$\varepsilon = -0.047 - 0.0591\text{pH} \qquad (3)$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e = Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$\varepsilon = 1.057 - 0.177\text{pH} - 0.0591\lg a_{Fe^{2+}} \qquad (4)$$

$$Fe(OH)_3 + H^+ + e = Fe(OH)_2 + H_2O$$

$$\varepsilon = 0.271 - 0.0591\text{pH} \qquad (5)$$

2. 非氧化-还原反应

$$Fe(OH)_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$$

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[H^+]^2} = 1.6\times 10^{13}$$

$$\text{pH}^\circ = \frac{1}{2}\lg K = \frac{1}{2}\lg 1.6\times 10^{13} = 6.60$$

$$\therefore \quad \text{pH} = 6.60 - \frac{1}{2}\lg aFe^{2+} \qquad (6)$$

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$$

$$\text{pH} = 1.53 - \frac{1}{3}\lg a_{Fe^{3+}} \qquad (7)$$

有了各类化学反应平衡条件关系式，根据所指定的反应体系各组分的活度（或气体分压），可计算出ε_T和pH值，然后即可在直角坐标上绘制ε—pH图。若排特指时，反应温度一般为

298K，反应体系各组分的活度（分压）均为1，此时的$Fe-H_2O$系的e—pH图如图2.1所示，图中①、②……⑦线分别表示相应反应式的平衡条件。

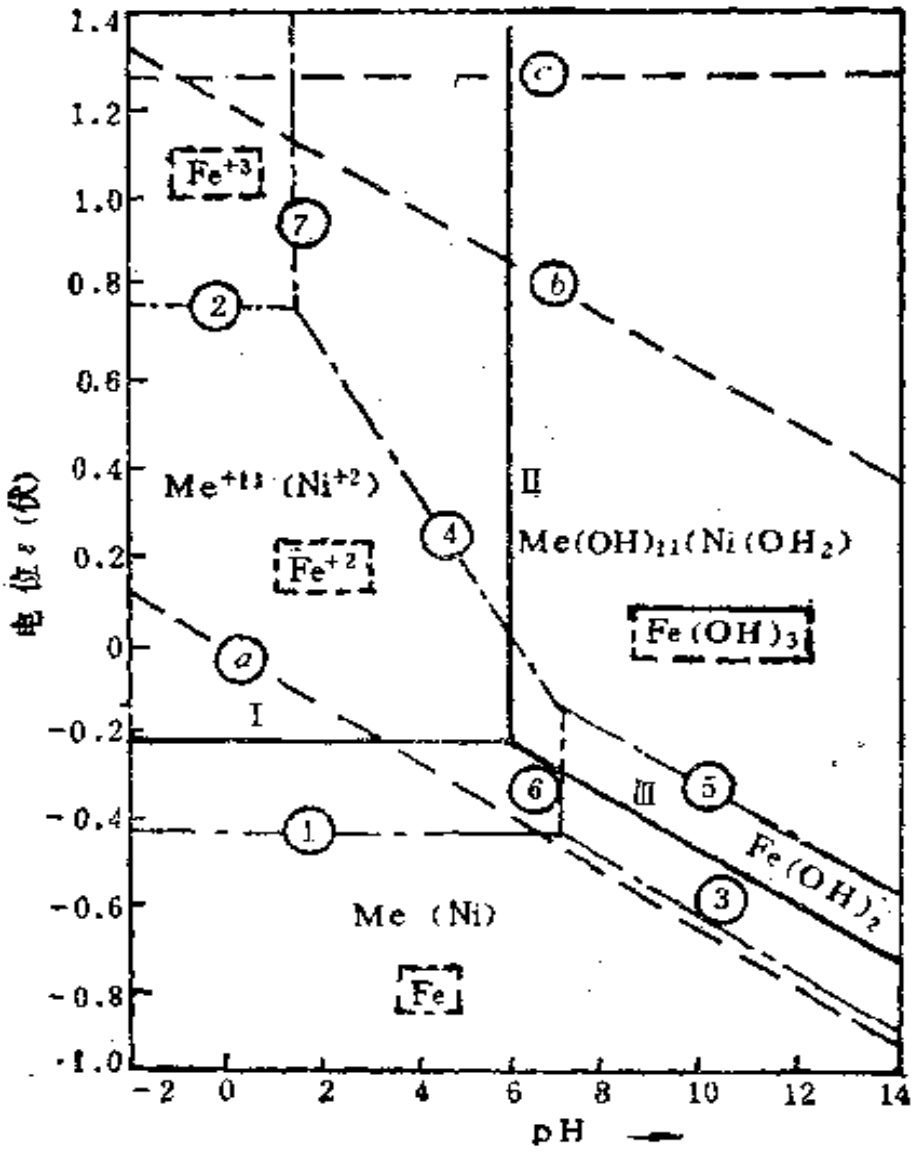


图 2.1 $Fe-H_2O$系的E--pH图

由于反应在水溶液中进行，在e—pH图上还绘制了标志水稳定区的a线（H_2线）和b线（O_2线）。水本身仅在一定的电位条件下才稳定，超出此范围则分别析出氢气或氧气。水的稳定上限析出氧气，其反应为：

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$

$$\varepsilon_{O_2/H_2O} = 1.229 - 0.0591pH + 0.0148\lg P_{O_2} \qquad (2.10)$$

当P_{O_2}=98066.5帕（1大气压时）

$$\varepsilon = 1.229 - 0.0591\mathrm{pH}$$

水的稳定下限析出氢气，其反应为：

$$2H^+ + 2e = H_2$$

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = -0.0591\mathrm{pH} - 0.0591\lg P_{H_2}^{1/2} \qquad (2.11)$$

当P_{H_2}=98066.5帕（1大气压）时

$$\varepsilon = -0.0591\mathrm{pH}$$

应当指出，当反应温度不是298K，平衡时各组分活度不为1而为其它具体数值时，需按所给条件进行计算，另行作图。因此，每一个ε—pH图仅适用于某一反应温度和所指定的组分活度。

当浸出剂中含有目的组分的络合剂时，某些正电性金属会与络合剂作用生成稳定的络合物，大大降低了它们被氧化的电位。设络合反应为：

$$M^{n+} + ZL = ML_Z^{n+} \qquad (2.12)$$

式中 L——为络合体（可带电或不带电）；

Z——为金属离子的配位数。

式（2.12）可由下列反应合成：

$$M + ZL = ML_Z^{n+} + ne \qquad -\varepsilon^*_{ML_Z^{n+}/M}$$

$$+)\ M^{n+} + ne = M \qquad \varepsilon^*_{M^{n+}/M}$$

$$M^{n+} + ZL = ML_Z^{n+} \qquad \varepsilon^\circ$$

$$K_f = \frac{a_{ML_Z^{n+}}}{a_{M^{n+}} \cdot a_L^Z}$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_f = -nF\varepsilon^\circ$$

$$\therefore \quad \varepsilon^\circ = -\varepsilon^*_{ML_Z^{n+}/M} + \varepsilon^*_{M^{n+}/M}$$

$$= \frac{RT}{nF}\ln K_f$$

$$\varepsilon^*_{ML_Z^{n+}/M} = \varepsilon^*_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF}\ln K_f$$

$$= \varepsilon^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF}\ln K_d$$

$$= \varepsilon^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{0.0591}{n}\lg K_d \qquad (2.13)$$

式中 K_f——络合物的稳定常数；

K_d——络合物的解离常数。

不同价态的同一金属离子的络合反应为：

$$M^{m+} + (m-n)e = M^{n+} \qquad (m>n)$$

$$ML_P^{m+} + (m-n)e = ML_P^{n+}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{ML_P^{m+}/ML_P^{n+}} = \varepsilon^{\circ}_{M^{m+}/M^{n+}} - \frac{0.0591}{m-n}\lg\frac{K_m}{K_n} \qquad (2.14)$$

式中 K_m、K_n——同一金属高价离子和低价离子的络合常数。

从式2.13可知，金属离子与络合体生成的络合物愈稳定，络离子与金属电对的标准电位值就愈小，即相应的金属愈易被氧化而呈络离子形态转入溶液中。同理，从式2.14可知，若同一金属的高价络离子较低价络离子稳定，则其低价离子易被氧化而呈高价离子形态存在。生产中常利用此原理浸出某些电极电位很高的较难氧化的目的组分(如金、银、铜等)。某些体系的标准还原电位值列于表2.4中。从表中数据可知，络合物的生成大大降低了正电性金属的标准还原电位；多数情况下，同一金属的高价络离子较低价络离子稳定(但也有少数例外)。

利用绘制常温常压下的ε—pH图的方法，只要确定所研究条件下的各反应物质的热力学数据及有关反应的平衡方程和关系式，计算出相关的ε_r及pH值，同样可以绘制金属-络合物-水系及热压条件下的ε—pH图。

电位ε—pH图被广泛应用于金属腐蚀、地球化学、选矿、冶金、分析化学及电化学等各个领域。在化学选矿中，利用ε—pH图可为浸出、净化、化学沉淀及金属沉积等过程提供热力学依据，可以判断过程进行的条件和趋势，可判断目的组分在水溶液中稳定存在的区域和范围。

表 2.4 某些体系的标准还原电位

电　　极　　反　　应	e°（伏）
$Au^+ + e = Au$	+1.7
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1.42
$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$	−0.6
$Au(SCN_2H_4)_2^+ + e = Au + 2SCN_2H_4$	+0.38
$Ag^+ + e = Ag$	+0.799
$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	−0.31
$Ag(SCN_2H_4)_2^+ + e = Ag + 2SCN_2H_4$	−0.005
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.85
$HgCl_4^{2-} + 2e = Hg + 4Cl^-$	+0.38
$HgBr_4^{2-} + 2e = Hg + 4Br^-$	+0.21
$HgI_4^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	−0.04
$Hg(CN)_4^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	−0.37
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337
$Cu(NH_3)_4^{2-} + 2e = Cu + 4NH_3$	−0.038
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	+1.80
$Co(NH_3)_6^{3+} + e = Co(NH_3)_6^{2+}$	+0.1
$Co(CN)_6^{3-} + e = Co(CN)_6^{4-}$	−0.83
$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	+1.51
$Mn(CN)_6^{3-} + e = Mn(CN)_6^{4-}$	−0.22
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0.771
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
$Fe(edta)^- + e = Fe(edta)^{2-}$	−0.12
$Fe(bpy)_3^{3+} + e = Fe(bpy)_3^{2+}$	+1.1
$Fe(phen)_3^{3+} + e = Fe(phen)_3^{2+}$	+1.14

目前已发表了铜、铁、银、锌、钴、锡、钛、铅、铝、砷、金、铍、镉、汞、硒、碲等的金属-水系的e—pH图及某些金属-络合剂-水系和硫化物-水系的e—pH图。由于反应体系中各反应组分的热力学数据不全或不甚可靠，与金属矿物有关的e—pH图尚不齐全，仍有待进一步完善。

2.2.2 浸出过程的动力学

2.2.2.1 浸出速度控制步骤

浸出过程动力学是研究浸出速度及其相关的影响因素的学科。浸出是发生于固-液界面的多相化学反应，它与焙烧过程的固-气反应及溶剂萃取中的液-液反应一样，其反应速度由吸附、化学反应和扩散三个步骤决定。在研究非催化的多相反应动力学时，相界面的吸附速度很大，很快达平衡，多相反应的反应速度主要决定于扩散速度和化学反应速度。以扩散为控制步骤时，多相反应处于扩散区。以化学反应为控制步骤时，反应处于动力学区。以扩散和化学反应联合控制时，反应处于过渡区。

许多固-液反应过程，扩散常是最慢的步骤。多相化学反应速度与反应物在界面处的浓度、反应生成物在界面处的浓度及性质、界面的性质、界面面积、界面几何形状及界面处有无新相生成等因素有关。下面主要根据界面的性质分别讨论浸出速度的数学表达式。

2.2.2.2 内扩散阻力小时的浸出速度方程

若反应产物很快脱离矿粒表面，或剩下的壳层(或不参与)反应的矿物和脉(石)疏松多孔时，浸出剂的内扩散阻力可以忽略不计。由于固体与液体接触时固体表面紧附着一层液体（能斯特附面层)、其厚度约0.03毫米，层内的传质仅靠扩散来进行，此时浸出剂的扩散速度可用菲克定律表示：

$$v_D = -\frac{dc}{dt} = \frac{DA}{\delta}(c - c_s)$$

$$= K_D A(c - c_s) \qquad (2.15)$$

式中 v_D——浸出剂浓度的变化，称扩散速度(摩·秒$^{-1}$)；

c——溶液中浸出剂的浓度(摩·毫升$^{-1}$);

c_s——矿粒表面上浸出剂的浓度(摩·毫升$^{-1}$);

A——矿粒与溶液接触的相界面积(厘米^2);

δ——扩散层厚度(厘米);

D——扩散系数(厘米^2·秒$^{-1}$);

K_D——扩散速度常数，$K_D=\frac{D}{\delta}$(厘米·秒$^{-1}$)。

矿粒表面进行的化学反应速度为:

$$v_K=-\frac{dc}{dt}=K_K\cdot A\cdot c_s^n \qquad (2.16)$$

式中 v_K——因化学反应引起的浸出剂浓度变化，称化学反应速度（摩·秒$^{-1}$);

K_K——化学反应速度常数（厘米·秒$^{-1}$);

n——反应级数，一般情况下$n=1$。

浸出一定时间后即达平衡，在稳定态下，扩散速度与化学反应速度相等:

$$K_DA(c-c_s)=K_KAc_s=v$$

$$c_s=\frac{K_D}{K_D+K_K}\cdot c$$

将其代入得:

$$v=\frac{K_K\cdot K_D}{K_D+K_K}AC \qquad (2.17)$$

从式3.17可知，1)当$K_K\ll K_D$时，$v=K_KAC$，浸出过程受化学反应控制；2)当$K_K\gg K_D$时，$v=K_DAC$，浸出过程受扩散控制；3)当$K_K\approx K_D$时，浸出过程处于混合区或过渡区。

反应温度对浸出速度的影响可用阿累尼乌斯公式或速度常数的温度系数表示。阿累尼乌斯公式为:

$$K=K_0e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中 K——反应速度常数;

E——活化能；

K_0——常数，即$E=0$时的速度常数。

取对数：

$$\lg K=\lg K_0-\frac{E}{2.303RT}$$

$$\approx B+\frac{A}{T} \qquad (2.18)$$

$$B=\lg K_0,\quad A=-\frac{E}{2.303R}=-\frac{E}{19.14}\approx -0.052E$$

由式2.18可知，反应速度常数的对数与$\frac{1}{T}$呈直线关系(图2.2)。因E为正值，斜率A肯定为负值。从图中曲线可知，低温时，E值大，斜率大，反应处于动力学区；高温时，E值小，斜率小，反应处于扩散区；直线BC则为过渡区。因此，可根据活化能(E的大小来判断反应过程的控制步骤。

温度系数是指反应温度增加10度时速度常数所增加的比率，

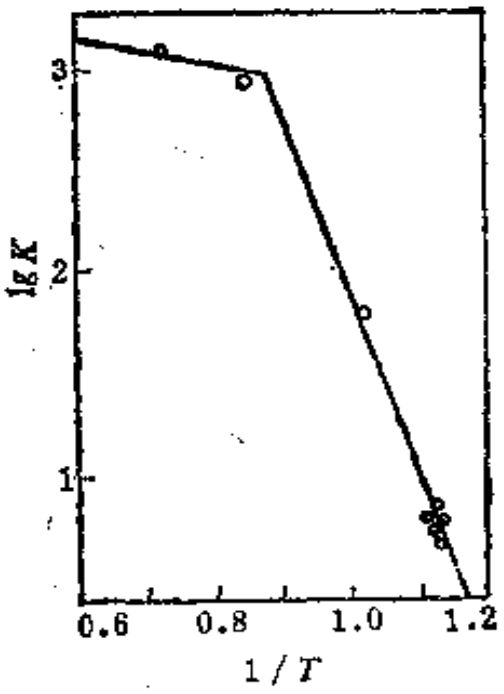


图 2.2　反应速度常数与温度的关系

即：

$$\lg\gamma=\lg\frac{K_T+10}{K_T}$$

$$=\frac{E}{2.303RT}-\frac{E}{2.303R(T+10)}$$

$$=\frac{10E}{2.303RT(T+10)}=\frac{0.52E}{T(T+10)} \qquad (2.19)$$

用实验方法测得温度系数即可利用式2.19算出温度T时的E值。因此，也可利用温度系数来判断反应过程的控制步骤(表2.5)。

表 2.5 多相反应的控制类型

控制类型	温度系数γ	活化能(E)(千焦·摩$^{-1}$)
扩散控制	<1.5	<13
混合控制		20～34
化学反应控制	2～4	>42

判断过程控制步骤的目的是可以利用其特性来提高过程的反应速度，如过程受化学反应控制时，温度系数大，提高反应温度对提高反应速度很有效；若过程受扩散控制时，温度系数小，反应温度对反应速度的影响较小，此时可采用增加搅拌强度和适当细磨等措施来提高过程的反应速度。

若以矿粒减重来表示浸出速度，可以下式表示：

$$v_K=-\frac{dW}{dt}=\alpha K_K AC$$

$$v_D=-\frac{dW}{dt}=\alpha\frac{D}{\delta}AC$$

$$=\alpha K_D AC$$

若矿粒为平板状，A可视为定值，在稳定态时对上任一式积分可得：

$$-\int_{W_0}^{W} \mathrm{d}W = \alpha K A C \int_0^t \mathrm{d}t$$

$$W_0 - W = \mathrm{k}'t \tag{2.20}$$

式中 W_0——起始矿粒重；

W——浸出 t 时间后的矿粒重；

α——反应化学计量系数。

从式（2.20）可知，浸出时矿粒重量的减量与浸出时间呈直线关系，常将其称为直线规律。

浸出时矿粒常被磨得很细，可近似地视作球体。实践中常以浸出率表示浸出的程度。设矿粒的起始半径为r_0，起始表面积为S_0，未反应矿粒半径为r，表面积为S，矿粒密度为ρ，则：

$$\varepsilon = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0}$$

$$1 - \varepsilon = \frac{W}{W_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3$$

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = (1-\varepsilon)^{2/3}$$

$$\therefore \quad S = S_0(1-\varepsilon)^{2/3} \tag{2.21}$$

当以浸出率表示浸出速度时，可以下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = K'S$$

式中 K'——为单位面积的浸出速度，将式(2.21)代入可得：

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} = K'S_0(1-\varepsilon)^{2/3}$$

移项积分：

$$\int_0^{\varepsilon} \frac{1}{(1-\varepsilon)^{2/3}} \mathrm{d}\varepsilon = \int_0^t K'S_0 \mathrm{d}t$$

$$1-(1-\varepsilon)^{1/3}=\frac{1}{3}K'S_0t=Kt \qquad (2.22)$$

由式2.22可知，$1-(1-\varepsilon)^{1/3}$与 t 呈直线关系，根据直线的斜率可以求得反应速度常数K。

2.2.2.3 内扩散阻力大时的浸出速度方程

当反应产物层或壳层对浸出剂的扩散存在很大阻力时，试剂通过此壳层的扩散速度可用壳层的增重速度表示：

$$\frac{dW'}{dt}=\alpha\frac{DAC}{Y}=\frac{\alpha}{k}\cdot\frac{DAC}{W'} \qquad (2.23)$$

式中 W'——反应产物层的重量；

Y——反应产物层的厚度，$Y=kW'$。

由于内扩散阻力大，试剂的外扩散速度较大，试剂浓度C可视为常数，将式(2.23)积分得

$$\int_0^{W'}W'dW'=\frac{\alpha}{k}DAC\int_0^t dt$$

$$\frac{W'^2}{2}=k't$$

$\because$ $W'\propto W_0-W$

$$W'=b(W_0-W)$$

$\therefore$ $$\frac{b^2}{2}(W_0-W)^2=k't$$

$$(W_0-W)^2=k''t \qquad (2.24)$$

由式(2.24)可知，内扩散阻力大时，矿粒重量减量的平方与浸出时间呈直线关系，作图可得一抛物线，即此条件下浸出速度服从抛物线规律。

以浸出率表示浸出速度时，可得下式：

$$\varepsilon=1-\frac{W}{W_0}$$

$$W=W_0(1-\varepsilon)$$

$$[W_0 - W_0(1-\varepsilon)]^2 = k'' t$$

$$W_0^2 \varepsilon^2 = k'' t$$

$$\varepsilon^2 = k''' t \qquad (2.25)$$

若矿粒为球体，浸出时界面面积 A 不断变化，此时以浸出率表示的速度方程为：

$$Z + 2(1-Z)\frac{M_R DC}{\alpha \rho_R r_0^2} t = [1 + (Z-1)\varepsilon]^{2/3} + (Z-1)(1-\varepsilon)^{2/3} \qquad (2.26)$$

式中 Z——体积变化系数，$Z = \frac{V_P}{\alpha V_R} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}$；

V_P——反应产物摩尔体积；

V_R——浸出剂摩尔体积；

r_0——矿粒原始半径；

r_1——未反应内核的半径；

r_2——形成产物后的球粒半径；

M_R——浸出剂摩尔量；

ρ_R——浸出剂密度；

其他符号同前。

由式(3.26)可知，等式右边与浸出时间 t 呈直线关系。当 $Z=1$ 时，可得其简化式：

$$\frac{2M_R DC}{\alpha \rho_R r_0^2} t = 1 - \frac{2}{3}\varepsilon - (1-\varepsilon)^{2/3} \qquad (2.27)$$

式2.27仅适用于反应前后矿粒体积不发生变化的场合，如用高价铁盐浸出黄铜矿时可用此式描述。

2.2.2.4 影响浸出速度的主要因素

从上列浸出速度方程可知，影响浸出速度的主要因素有浸出温度、磨矿细度、试剂浓度、搅拌强度、矿浆液固比和浸出时间等。在一定范围内，目的组分的浸出率皆随上述各值的增大而增大，但有一适宜值。

扩散系数与温度成直线关系：

$$D=\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{2\pi r\mu}$$

式中 N——亚佛伽德罗常数；

r——扩散物质粒子直径；

μ——扩散介质粘度。

而化学反应速度常数与温度成指数关系。因此，在低温区化学反应速度远低于扩散速度，而在高温区，化学反应速度则高于扩散速度。所以在常压下，在接近于试剂沸点的条件下进行浸出是有利的。热压浸出可以提高试剂的沸点，故热压浸出可以提高浸出速度。因此，在可能条件下，应采用沸点较高的溶剂作浸出试剂。

被浸矿物原料的粒度对固-液相界面积和矿浆粘度有较大的影响。浸出前的碎磨作业是使目的组分矿物单体解离和暴露。因此，在一定的范围内，增加磨矿细度可以提高浸出速度。但磨矿粒度过细，不仅增加磨矿费用，而且会增加矿浆粘度，从而会增加扩散阻力，还可能在矿粒表面形成泥膜，导致降低浸出速度。适宜的磨矿细度主要决定于被浸矿物的矿化特性、围岩特性、矿石结构及浸出方法等因素。

浸出试剂的浓度梯度是影响浸出速度的主要因素之一。由于矿粒表面的试剂浓度较小，所以，浸出速度主要取决于浸出试剂的初始浓度。试剂的初始浓度愈高，浸出速度愈大。随着浸出过程的进行，浸出试剂逐渐被消耗，浸出速度也逐渐降低。浸出终了时，常要求保持一定的试剂剩余浓度。因此，浸出时浸出试剂的用量主要决定于浸出时试剂的消耗量、剩余浓度和浸出矿浆液固比等因素。

浸出矿浆液固比的大小既影响浸出试剂用量又影响矿浆的粘度。提高矿浆液固比，可降低矿浆的粘度，有利于矿浆搅拌、输送、固液分离，当其它条件相同时，可获得较高的浸出率。但当试剂剩余浓度相同时，提高矿浆液固比将增加浸出试剂耗量，而且所得浸出液中目的组分的浓度较低，使后续作业的处理量增·

大。但浸出矿浆液固比太小对搅拌和后续过程也将造成一些困难。

浸出时进行搅拌除可防止矿粒沉降外，还可减小扩散层厚度，增大扩散系数。因此，搅拌浸出的浸出率常高于渗滤浸出的浸出率。但当被浸矿粒磨得很细时，提高搅拌速度的意义较小，此时矿粒易被液体的旋涡流所吸住，使矿粒表面的液体更新速度随搅拌速度的增加而变化很小，而且当搅拌速度增至某值时，细矿粒开始随液流一起运动，此时搅拌则失去作用。同时，增加搅拌速度会增加动力消耗和设备磨损。因此，搅拌浸出时的搅拌速度必须适当。

当其他条件相同时，浸出率一般随浸出时间的增加而增加，但浸出时间过长会降低设备的处理能力和增加生产成本。

此外，被浸矿物原料的物理特性（如渗透性、孔隙度等）、化学组成、矿物组成和结构构造等因素对浸出率有很大的影响。

由于浸出过程本身的复杂性，浸出过程动力学及浸出机理的研究还不充分。浸出过程的最佳工艺条件一般均由试验决定。

2.3 常压酸法浸出

2.3.1 酸性浸出试剂

常压酸法浸出是矿物原料化选中最常用的浸出方法之一。三大强酸(硫酸、盐酸和硝酸)、氢氟酸、王水及中等强度的亚硫酸等皆可作为某些矿物原料的浸出试剂，其中稀硫酸是使用最广的浸出试剂。

稀硫酸为非氧化酸，可用于处理含大量还原性组分（如有机质、硫化物、氧化亚铁等)的矿物原料。稀硫酸浸出液可用化学沉淀、离子交换或溶剂萃取的方法进行净化和制取化学精矿，而且硫酸价廉易得，设备防腐蚀问题易解决。同时，硫酸的沸点较高，在常压下可采用较高的浸出温度，以获得较大的浸出速度和较高的浸出率。

热浓硫酸为强氧化酸，可将大部分硫化物氧化为相应的硫酸

盐，还可用于分解某些难浸的稀有金属矿物。

盐酸可与多种金属化合物作用，生成相应的可溶性金属氯化物，其反应能力较硫酸强，可浸出某些硫酸无法浸出的含氧酸盐类矿物，依具体的浸出条件，盐酸可表现为还原性或氧化性。盐酸作浸出试剂的缺点是其价格较硫酸高，易挥发、劳动条件较使用硫酸差，设备的防腐蚀要求较硫酸高。

硝酸的分解能力较硫酸和盐酸强，其本身为强氧化剂，但其价格较贵，防腐蚀要求较高。一般不单独采用硝酸作浸出剂，常将其作氧化剂使用。

氢氟酸主要用于浸出钽铌矿物，随后从硫酸和氢氟酸体系中萃取钽铌。

王水主要用于浸出铂族金属，可使铂、钯、金转入溶液，而铑、钌、锇、铱、银呈不溶物留在浸渣中，可用相应的方法将其分离为单一产品。

中等强度的亚硫酸（可将二氧化硫鼓入矿浆中）可用于浸出某些氧化性的矿物原料（如二氧化锰），可提高浸出过程的选择性。

2.3.2 常压简单酸浸

进入浸出作业的矿物原料有难选物料和焙砂两大类，主要矿物有自然金属、硫化物、氧化物和含氧酸盐等。简单酸浸的反应可以下列方程表示：

$$MO + 2H^+ = M^{2+} + H_2O$$

$$M_3O_4 + 8H^+ = 2M^{3+} + M^{2+} + 4H_2O$$

$$M_2O_3 + 6H^+ = 2M^{3+} + 3H_2O$$

$$MO_2 + 4H^+ = M^{4+} + 2H_2O$$

$$MO \cdot Fe_2O_3 + 8H^+ = M^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$MAsO_4 + 3H^+ = M^{3+} + H_3AsO_4$$

$$MO \cdot SiO_2 + 2H^+ = M^{2+} + H_2SiO_3$$

$$MS + 2H^+ = M^{2+} + H_2S$$

目的组分矿物在酸液中的稳定性决定于pH_T°值，pH_T°值小的

化合物难被酸液浸出，pH_T°值大的化合物易被酸液溶解。某些金属氧化物、铁酸盐、砷酸盐、硅酸盐和硫化物的pH_T°值分别列于表2.6至表2.10中。

表 2.6 某些金属氧化物在水溶液中酸溶的pH_T° 值

氧化物	MnO	CdO	CoO	NiO	ZnO	CuO
pH_{298}°	8.96	8.69	7.51	6.06	5.801	3.945
pH_{373}°	6.792	6.78	5.58	3.16	4.347	3.549
pH_{473}°			3.89	2.58	2.88	1.78

氧化物	In_2O_3	Fe_3O_4	Ga_2O_3	Fe_2O_3	SnO_2
pH_{293}°	2.522	0.891	0.743	−0.24	−2.102
pH_{373}°	0.969	0.0435	−0.431	−0.091	−2.895
pH_{473}°	−0.453		−1.412	−1.579	−3.55

表 2.7 某些金属铁酸盐的酸溶pH_T° 值

铁酸盐	$CuO\cdot Fe_2O_3$	$CoO\cdot Fe_2O_3$	$NiO\cdot Fe_2O_3$	$ZnO\cdot Fe_2O_3$
pH_{298}°	1.581	1.213	1.227	0.6747
pH_{373}°	0.560	0.352	0.205	−0.1524

表 2.8 某些金属砷酸盐的酸溶pH_T° 值

砷酸盐	$Zn_3(AsO_4)_2$	$Co_3(AsO_4)_2$	$Cu_3(AsO_4)_2$	$FeAsO_4$
pH_{298}°	3.294	3.162	1.918	1.027
pH_{373}°	2.441	2.382	1.32	0.1921

表 2.9 某些金属硅酸盐的酸溶pH_T° 值

硅酸盐	$PbO\cdot SiO_2$	$FeO\cdot SiO_2$	$ZnO\cdot SiO_2$
pH_{298}°	2.636	2.86	1.791

表 2.10 某些硫化物简单酸溶的pH_T° 值

硫化物	As_2S_3	HgS	Ag_2S	Sb_2S_3	Cu_2S	CuS	$CuFeS_2$①	PbS
pH_{298}°	−16.12	−15.59	−14.14	−13.85	−13.45	−7.088	−4.405	−3.096

硫化物	NiS(γ)	CdS	SnS	ZnS	$CuFeS_2$②	CoS	NiS(α)
pH_{298}°	−2.888	−2.616	−2.028	−1.586	−0.7361	+0.327	+0.635

硫化物	FeS	MnS	Ni_3S_2
pH_{298}°	+1.726	+3.296	+0.474

① 反应产物为$Cu^{2+}+H_2S$；② 反应产物为$CuS+H_2S$。

从表中的pH_T°值可知，大部分金属氧化物、金属铁酸盐、砷酸盐和硅酸盐能溶于酸液中；金属硫化物中只有FeS、NiS(α)、CoS、MnS和Ni_3S_3等能简单酸溶；同一金属的铁酸盐、砷酸盐和硅酸盐均比其简单氧化物稳定，较难被酸液溶解；随着浸出温度的提高，金属氧化物在酸液中的稳定性也相应提高。因此，钴、镍、锌、铜、镉、锰、磷等氧化矿，氧化焙砂和烟尘可用简单酸浸法浸出。氧化焙烧时应严格控制焙烧温度，以防止较易酸浸的简单金属氧化物转变为较难酸浸的金属含氧酸盐。简单酸浸时，适当控制酸度即可达到选择性浸出的目的。

稀硫酸浸出时，游离态的二氧化硅不溶解，但结合态的硅酸盐会部分溶解生成硅酸，其溶解量随酸度和浸出温度的提高而增大。pH值大于2时硅酸会聚合生成硅胶，对后续作业的操作有影响，故应尽量避免采用高酸浸出。氧化铝在稀硫酸中较稳定，

溶解量小，对后续作业的影响小。氧化铁很稳定，但氧化亚铁易被硫酸分解（约40～50%）。碳酸盐、钙镁氧化物、磷钒化合物易被硫酸分解。稀土、锆、钛、钽、铌等矿物在硫酸液中非常稳定，铜、锑、砷、铬等硫化物也很稳定，在稀硫酸液中一般不溶解。

有时为了除去粗精矿中某些硫酸盐溶解度较小的杂质，可采用盐酸作浸出剂，如用稀盐酸溶液除去钨粗精矿中的磷、铋、钙、钼等杂质。氢氟酸可用作钽铌矿物或钽铌富集物的浸出剂，使钽铌呈氟络酸形态转入溶液中。

王水可浸出铂族金属，其反应为：

$$HNO_3 + 3HCl = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl = H_2[PtCl_6]$$

$$Pd + 2Cl_2 + 2HCl = H_2[PdCl_6]$$

$$Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4]$$

而铑、钌、锇、铱和氯化银留在浸渣中。浸液中的金可用亚铁盐还原析出，可用氯化铵沉铂，二氯二氨亚钯法沉钯。废液可用锌置换法回收其中的贵金属。

2.3.3 氧化酸浸

某些金属硫化物—H_2O系的e—pH图如图2.3所示。从图中曲线可知，金属硫化物虽然较稳定，但在氧化剂存在下，几乎所有的硫化物在酸液或碱液中均不稳定，此时存在两类氧化反应：

$$MS + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ = M^{2+} + S^\circ + H_2O \qquad (A)$$

$$MS + 2O_2 = M^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (B)$$

不同硫化物在水溶液中的元素硫S°稳定区的$pH^\circ_{上限}$和$pH^\circ_{下限}$是不相同的。表2.11列举了主要金属硫化物的元素硫稳定区的$pH^\circ_{上限}$、$pH^\circ_{下限}$及$M^{2+} + 2e + S = MS$平衡线的平衡电位值e°

从表2.11中数据可知，只有$pH^\circ_{下限}$较高的FeS、NiS、MnS、CoS等可以简单酸溶，大部分硫化物的$pH^\circ_{下限}$很负，只有使用氧化剂才能将硫化物中的硫氧化。据工艺要求，可以通过控制浸出

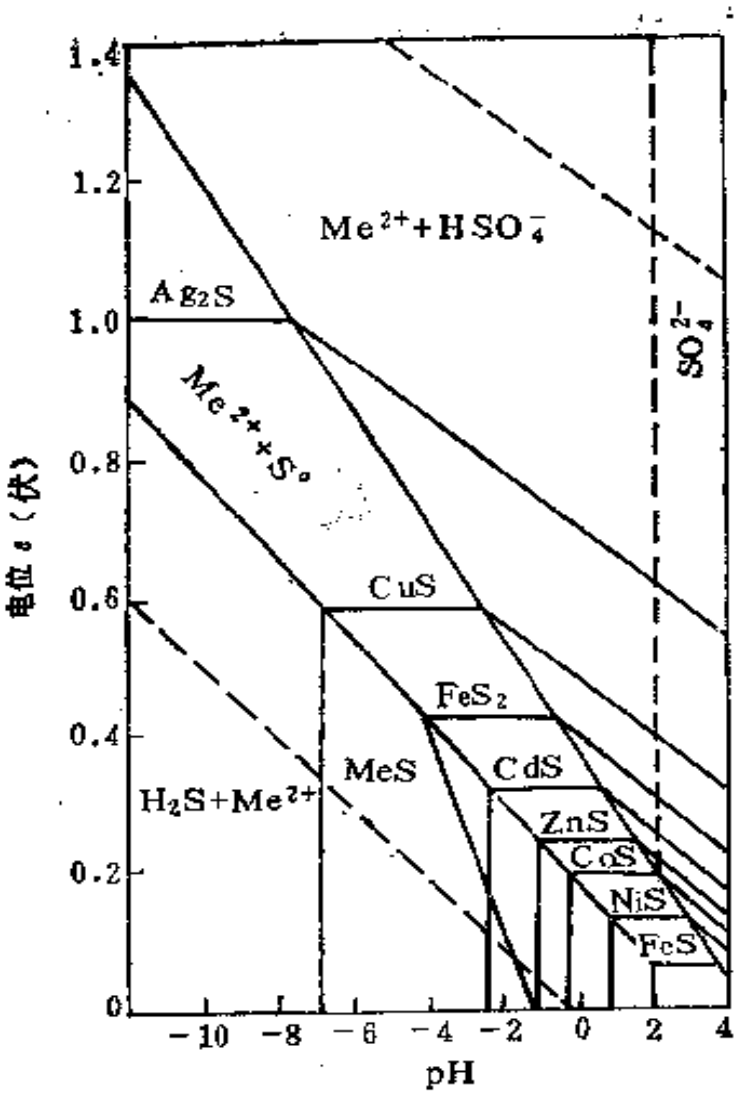


图 2.3 $MS-H_2O$系的电位—pH图

pH值和电位，使硫化物中的金属转入溶液、使硫氧化为元素硫或硫酸根。常压浸出时常用的氧化剂为Fe^{3+}、Cl_2、O_2、HNO_3、NaClO等，它们被还原的电化方程及标准电位为：

$$Fe^{3+}+e=Fe^{2+} \qquad \varepsilon^\circ=+0.771\text{伏}$$

$$Cl_2+2e=2Cl^- \qquad \varepsilon^\circ=+1.36\text{伏}$$

$$O_2+4H^++2e=2H_2O \qquad \varepsilon^\circ=+1.229\text{伏}$$

$$NO_3^-+3H^++2e=HNO_2+H_2O \qquad \varepsilon^\circ=+0.94\text{伏}$$

$$2ClO^-+4H^++2e=Cl_2+2H_2O \qquad \varepsilon^\circ=+1.63\text{伏}$$

此外，有些低价化合物，如UO_2、Cu_2S、Cu_2O等也需使其氧化为高价后才能溶于酸液中。图2.4为U—H_2O系 ε—pH 图，铀矿中铀主要呈UO_2、U_3O_8、UO_3等形态存在，其中UO_3易溶于酸：

$$UO_3+2H^+=UO_2^{2+}+H_2O$$

$$pH=7.4-\frac{1}{2}lg a_{UO_2^{2+}} \qquad (1)$$

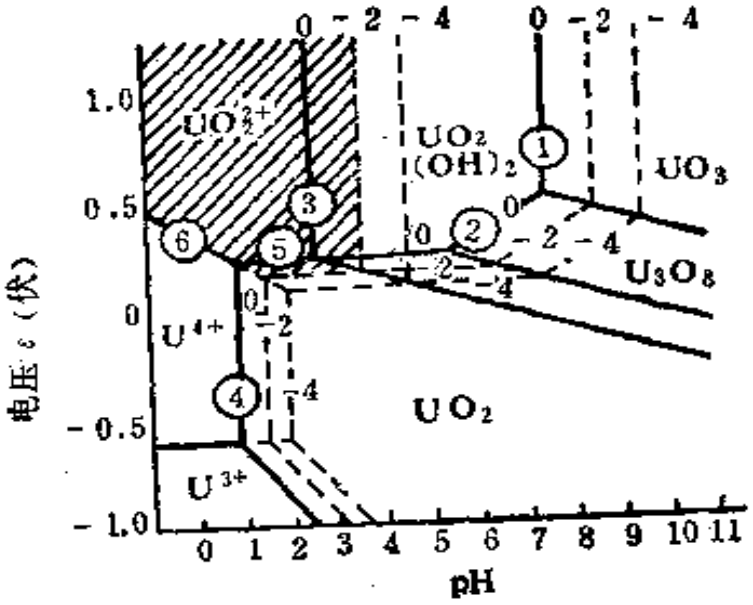


图 2.4 U-H_2O系电位ε—pH图

U_3O_8的浸出反应为：

$$3UO_2^{2+}+2H_2O+2e=U_3O_8+4H^+$$

$$\varepsilon=-0.40+0.12pH+0.091lg a_{UO_2^{2+}} \qquad (2)$$

$$UO_2^{2+}+2H_2O=UO_2(OH)_2+2H^+$$

$$pH=2.5-\frac{1}{2}lg a_{UO_2^{2+}} \qquad (3)$$

UO_2的浸出反应为：

$$UO_2+4H^+=U^{4+}+2H_2O$$

$$pH=0.95-\frac{1}{4}lg a_{U^{4+}} \qquad (4)$$

$$UO_2^{2+}+2e=UO_2$$

表 2.11 金属硫化物在水溶液中元素硫稳定区的$pH^{\circ}_{上限}$，$pH^{\circ}_{下限}$及ε°值

硫化物	HgS	Ag_2S	CuS	Cu_2S	As_2S_3	Sb_2S_3	FeS_2	PbS	NiS(γ)
$pH^{\circ}_{上限}$	−10.95	−9.7	−3.65	−3.50	−5.07	−3.55	−1.19	−0.946	−0.029
$pH^{\circ}_{下限}$	−15.59	−14.14	−7.088	−8.04	−16.15	−13.85	−4.27	−3.096	−2.888
$\varepsilon^{\circ}_{298}$	1.093	1.007	0.591	0.56	0.489	0.443	0.423	0.354	0.340

硫化物	CdS	SnS	In_2S_3	ZnS	$CuFeS_2$	CoS	NiS(α)	FeS	MnS
$pH^{\circ}_{上限}$	0.174	0.68	0.764	1.07	−1.10	1.71	2.80	3.94	5.05
$pH^{\circ}_{下限}$	−2.616	−2.03	−1.76	−1.58	−3.89	−0.83	0.450	1.78	3.296
$\varepsilon^{\circ}_{298}$	0.326	0.291	0.275	0.264	0.41	0.22	0.145	0.066	0.023

$$\varepsilon = 0.22 + 0.031 \lg a_{UO_2^{2+}} \qquad (5)$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$$

$$\varepsilon = 0.33 - 0.12pH + 0.031 \lg \frac{a_{UO_2^{2+}}}{a_{U^{4+}}} \qquad (6)$$

通常铀矿浸出液中的铀浓度为1克/升（约10^{-2}摩），从图2.4可知，UO_2直接酸溶需较高的酸度（pH<1.45），当加入氧化剂时，UO_2则易氧化为UO_2^{2+}进入溶液（pH<3.5、ε>0.16伏）。因此，工业上常采用MnO_2作氧化剂，Fe^{3+}/Fe^{2+}作催化剂，在1.45<pH<3.5的条件下用稀硫酸氧化浸出铀矿石，MnO_2的用量约为矿石重量的0.5～2.0%，Fe^{2+}来自矿石本身的亚铁盐的溶解。

稀硫酸液浸出铜矿石时，其中的孔雀石、蓝铜矿、黑铜矿、硅孔雀石等次生氧化铜矿物可直接溶于酸液中，但低价氧化铜矿物和次生硫化铜矿物（如赤铜矿、辉铜矿、铜蓝等）只有在有氧化剂存在时才能完全溶解，而原生黄铜矿和金属铜在有氧化剂存在时的溶解速度也较小。因此，稀硫酸溶液宜用于浸出含次生铜矿物尤其是含次生氧化铜矿物的铜矿物原料。

热浓硫酸为强氧化酸，可将大多数硫化物氧化为相应的硫酸盐：

$$MS + 2H_2SO_4 = MSO_4 + SO_2 + S + 2H_2O$$

用水浸出硫酸化渣，铜、铁等转入溶液，铅、金、银、锑等留在渣中，然后采用相应的方法从渣中回收各有用组份。在200～250℃条件下，热浓硫酸还可分解某些稀有金属矿物，如磷铈镧矿、独居石、钛铁矿等。

有时可用硝酸作浸出剂，直接浸出辉钼矿、有色金属硫化矿、铜银矿物、含砷硫化矿和稀有金属矿物。

2.3.4 还原酸浸

还原酸浸的原料为高价金属氧化物或氢氧化物，如低品位锰矿、海底锰结核、净化钴渣、锰渣等，有用组分主要为MnO_2、$Co(OH)_3$、Co_2O_3、$Ni(OH)_3$等，还原浸出原理图如图2.5所

示。工业上常用Fe^{2+}、金属铁、盐酸和二氧化硫作还原浸出试剂，其反应为：

$$MnO_2+2Fe^{2+}+4H^+=Mn^{2+}+2Fe^{3+}+2H_2O$$

$$e=0.457-0.118pH-0.0295\lg a_{Mn^{2+}}+0.0591\lg\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$MnO_2+\frac{2}{3}Fe+4H^+=Mn^{2+}+\frac{2}{3}Fe^{3+}+2H_2O$$

$$e=1.264-0.118pH-0.0295\lg a_{Mn^{2+}}+0.0197\lg a_{Fe^{3+}}$$

$$MnO_2+SO_2=Mn^{2+}+SO_4^{2-}$$

$$e=1.058-0.0295\lg a_{Mn^{2+}}-0.0295\lg a_{SO^{-}}+0.0295\lg P_{SO_2}$$

$$2Co(OH)_3+SO_2+2H^+=2Co^{2+}+SO_4^{2-}+4H_2O$$

$$e=1.578-0.0591pH+0.0295\lg P_{So_2}-0.0295\lg a_{Co^{2+}}-0.0295\lg a_{SO_4^{2-}}$$

$$2Ni(OH)_3+SO_2+2H^+=2Ni^{2+}+SO_4^{2-}+4H_2O$$

$$e=2.089-0.0591pH+0.0295\lg P_{SO_2}-0.0295\lg a_{Ni^{2+}}-0.0295\lg a_{SO_4^{2-}}$$

金属铁的还原能力较亚铁离子大，用量少，但其耗酸量大，铁会污染浸出液。二氧化硫的还原能力大，不耗酸，不污染浸出液，工业浸出条件为：$SO_2$6～8%，70～80℃，浸出6～7小时，钴镍锰的浸出率皆可达98～99%。

盐酸主要用于浸出钴渣，但盐酸的还原能力较小，浸出温度较高（80～90℃）；pH值应小于2：

$$2Co(OH)_3+6HCl=2CoCl_2+6H_2O+Cl_2$$

$$2Ni(OH)_3+6HCl=2NiCl_2+6H_2O+Cl_2$$

盐酸还可浸出镍冰铜：

$$Ni_3S_3+6HCl=3NiCl_2+2H_2S+H_2\uparrow$$

由于Cu_2S的平衡pH较负，难酸溶，故用盐酸浸出镍冰铜可使

镍、钴与铜基本分离。

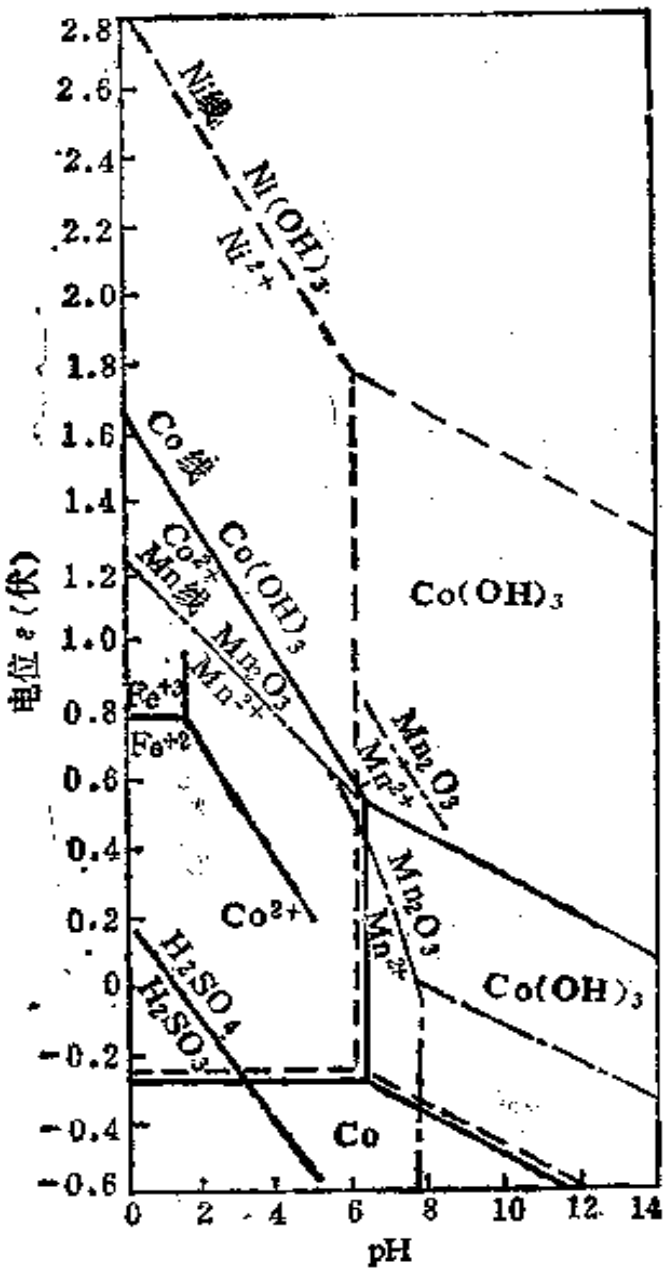


图 2.5 还原浸出原理图

2.4 常压碱法浸出

碱性试剂的反应能力较酸性试剂弱，但其浸出选择性较高，浸液中杂质含量较低、设备腐蚀小。化学选矿中常用的碱性浸出试剂有氨、碳酸钠、苛性钠和硫化钠。现分述如下：

2.4.1 氨浸

氨是金属铜、钴、镍的有效浸出剂。铜钴镍的氨浸机理相

似，属于电化腐蚀过程，浸出速度取决于氧的分压和氨的浓度（图2.6）。$Cu—NH_3—H_2O$系，$Ni—NH_3—H_2O$系和$Co—NH_3—H_2O$系的ε—pH图分别如图2.7至图2.9所示。由于铜镍钴在氨液中形成了稳定的可溶性氨络离子，扩大了它们在溶液中的稳定区和降低了它们的氧化还原电位，使其较易转入浸出液中。Fe—

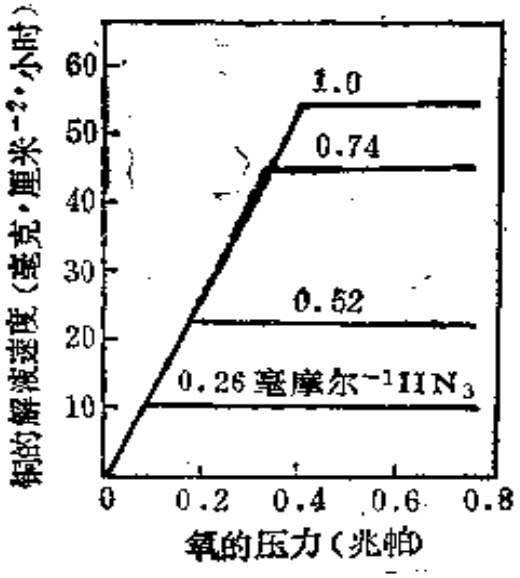


图 2.6　氨浸的氨浓度和氧压对铜溶解速度的影响

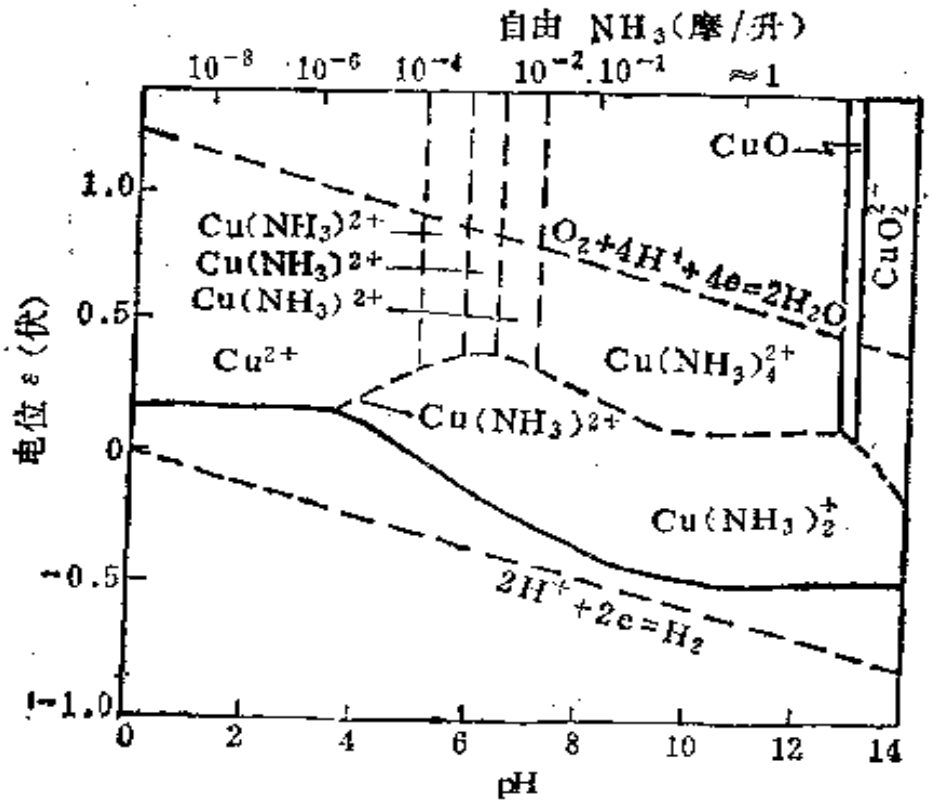


图 2.7　铜-氨-水系电位ε—pH图

NH_3-H_2O系的ε-pH图如图2.10所示，有空气存在时，$Fe(NH_3)_n^{2+}$的稳定区相当小，极易被氧化为高价铁，当浸液pH=10时呈氢氧化铁沉淀析出。因此，在氨液中可选择性地浸出铜钴镍。

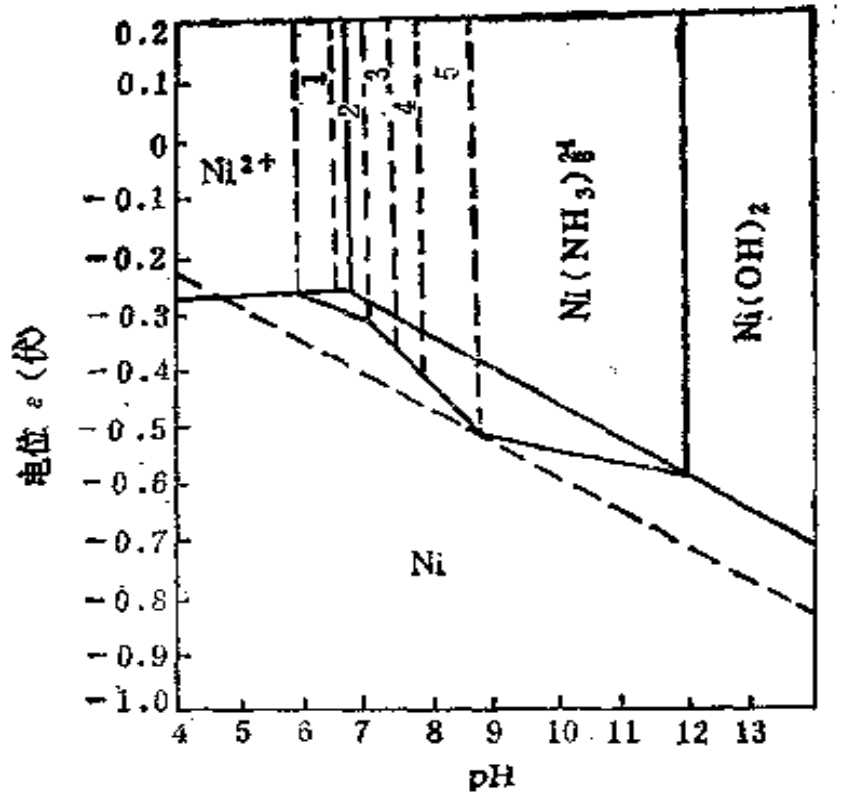


图 2.8 $Ni-NH_3-H_2O$系电位ε—pH图

1—$Ni(NH_3)^{2+}$；2—$Ni(NH_3)_2^{2+}$；3—$Ni(NH_3)_3^{2+}$；
4—$Ni(NH_3)_4^{2+}$；5—$Ni(NH_3)_6^{2+}$

目前已发现有多种氨络离子（如Zn、Hg、Ag、Cd、Cu、Co、Ni的氨络离子）。25℃时的二价铜、镍、钴的氨络离子生成反应的平衡常数$\lg K_f$和$\varepsilon^{\circ}_{M(NH_3)_2^{2+}/M}$值列于表2.12中。

常压氨浸法是处理金属铜和氧化铜矿物原料的有效方法，采用碳酸铵和氢氧化铵混合液作浸出试剂。当矿石中结合铜含量高时，可预先进行还原焙烧，使大部分结合氧化铜转变为游离氧化铜，少部分被还原成金属铜。浸出时的主要化学反应为：

$$CuO+2NH_4OH+(NH_4)_2CO_3$$
$$=Cu(NH_3)_4CO_3+3H_2O$$

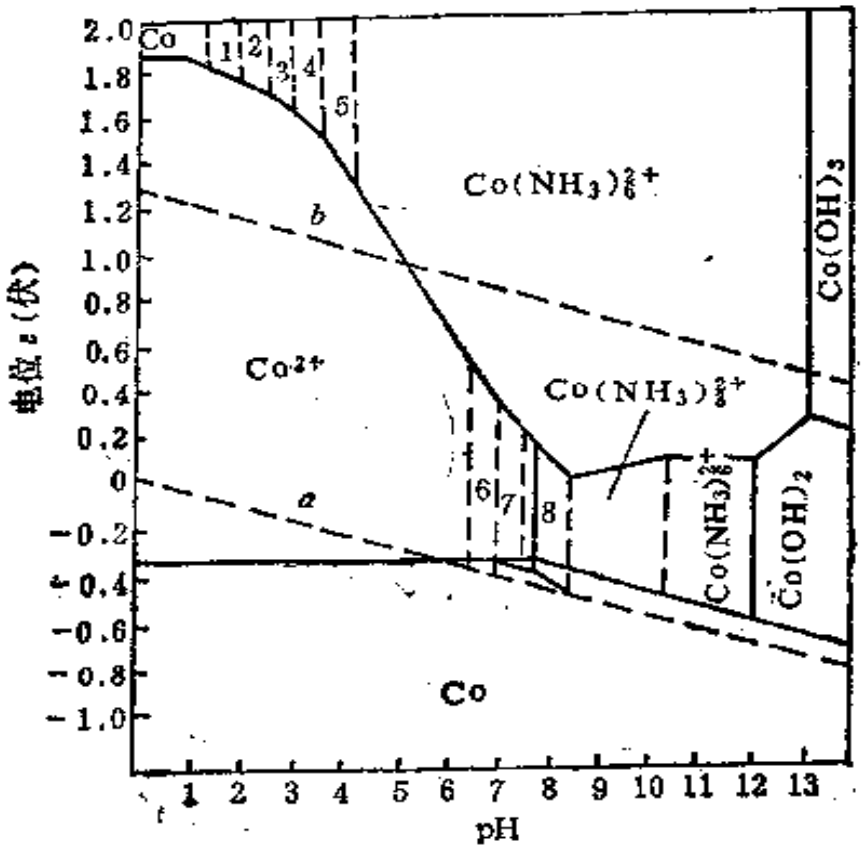


图 2.9 $Co-NH_3-H_2O$系电位ε—pH图

1—$Co(NH_3)^{3+}$；2—$Co(NH_3)_2^{3+}$；3—$Co(NH_3)_3^{3+}$；
4—$Co(NH_3)_4^{3+}$；5—$Co(NH_3)_5^{3+}$；6—$Co(NH_3)_2^{2+}$；
7—$Co(NH_3)_3^{2+}$；8—$Co(NH_3)_4^{2+}$

$$2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2+10NH_4OH+(NH_4)_2CO_3$$
$$=3Cu(NH_3)_4CO_3+12H_2O$$
$$Cu+Cu(NH_3)_4CO_3=Cu_2(NH_3)_4CO_3$$

$$Cu_2(NH_3)_4CO_3+2NH_4OH+(NH_4)_2CO_3+\frac{1}{2}O_2$$

$$=2Cu(NH_3)_4CO_3+3H_2O$$

可见$Cu^+=Cu^{2+}+e$之间的平衡起了催化作用，加速了金属铜的浸出。

有氧存在时，镍钴的浸出反应可表示为：

$$Ni+\frac{1}{2}O_2+nNH_3+CO_2=Ni(NH_3)_n^{2+}+CO_3^{2-}$$

$$Co+\frac{1}{2}O_2+nNH_3+CO_2=Co(NH_3)_n^{2+}+CO_3^{2-}$$

在氨络离子中，镍、钴的配位数为6，铜的配位数为4。

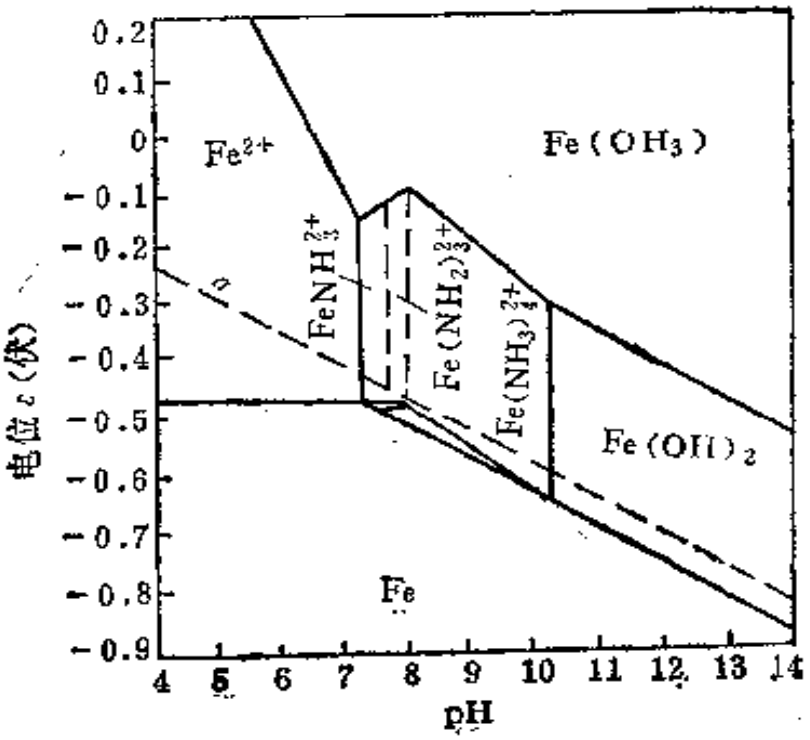


图 2.10 Fe–NH_3–H_2O系电位ε—pH图

表 2.12 $M(NH_3)_z^{2+}$氨络离子生成反应的lgK_f和$\varepsilon^\circ_{M(NH_3)_z^{2+}/M}$值

$M(NH_3)_z^{2+}$中的z值		0	1	2	3	4	5	6
lgK_f	Cu^{2+}		4.15	7.65	10.54	12.68		
	Ni^{2+}		2.80	5.04	6.77	7.96	8.71	8.74
	Co^{2+}		2.11	3.47	4.52	5.28	5.46	4.84
$\varepsilon^\circ_{M(NH_3)_z^{2+}/M}$	Cu^{2+}	0.337	0.214	0.111	0.026	−0.038		
	Ni^{2+}	−0.241	−0.324	−0.390	−0.441	−0.477	−0.499	−0.506
	Co^{2+}	−0.267	−0.329	−0.378	−0.409	−0.431	−0.436	−0.481

浸出矿浆经固液分离可得到较纯净的浸出液。将浸液加热至沸点，氨络离子和碳酸铵分解，氨及二氧化碳在液中的溶解度大为降低而呈气体逸出。浸液中的铜呈氧化铜沉淀析出。浸液中的镍、钴则分别呈碱式碳酸镍和氢氧化钴的形态沉淀析出。含氨、二氧化碳的蒸气经冷凝吸收后转变为碳酸铵和氢氧化铵，可返回

洗涤或浸出作业使用。过程的主要反应为：

$$Cu(NH_3)_4CO_3 \xrightarrow{\triangle} CuO\downarrow + 4NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$2Ni(NH_3)_6CO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} Ni(OH)_2\cdot NiCO_3\cdot H_2O\downarrow + 12NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$[Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3 + 3H_2O \xrightarrow{\triangle} 2Co(OH)_3\downarrow + 12NH_3\uparrow + 3CO_2\uparrow$$

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\triangle} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$4NH_3 + CO_2 + 3H_2O = (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4OH$$

常压氨浸时，硫化铜矿物溶解不完全，镍、钴硫化矿物及贵金属留在浸渣中，可用浮选法从浸渣中回收铜、镍、钴硫化矿物及贵金属，浮选精矿送冶炼厂处理。此外，也可用热压氨浸法处理铜镍硫化矿。

氨浸法的特点是可以选择性地浸出铜、镍、钴，得到相当纯净的浸出液，且在常压下即可达到相当高的浸出速度，浸出时间较短，同时制取化学精矿和试剂再生工序相当简单。因此，铁质含量高且以碳酸盐脉石为主的铜镍矿物原料宜用氨浸法处理。但在蒸氨过程中，蒸馏塔易结疤，影响操作的正常进行。

2.4.2 碳酸钠溶液浸出

碳酸钠溶液广泛用作碳酸盐型铀矿石的浸出试剂，它是基于碳酸钠能与六价铀形成稳定的可溶性的碳酸铀酰络合物而使铀转入浸出液中。因此，所有的次生铀矿以及氧化焙烧或钠化烧结焙烧时生成的三氧化铀及碱金属铀酸盐均易被碳酸钠溶液溶解。碳酸钠溶液浸出原生铀矿时，可溶解其中的六价铀，而四价铀只有在氧化剂存在时才能转入浸出液中。浸出时铀的行为可用下列反应式表示：

$$UO_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 2NaOH$$

$$Na_2UO_4 + 3Na_2CO_3 + 2H_2O =$$

$$Na_4[UO(CO_3)_3]+4NaOH$$

$$K_2O\cdot 2UO_3\cdot V_2O_5+6Na_2CO_3+2H_2O=$$
$$2Na_4[UO_2(CO_3)_3]+2KVO_3+4NaOH$$

$$U_3O_8+\frac{1}{2}O_2+9Na_2CO_3+3H_2O=$$
$$3Na_4[UO_2(CO_3)_3]+6NaOH$$

原料中的氧化硅、氧化铁和氧化铝在碳酸钠溶液中很稳定，甚至在加热的条件下也很少被分解，仅少量的硅呈硅酸钠，铁呈不稳定的络合物，铝呈铝酸钠的形态存在于浸出液中。

原料中的碳酸盐脉石在碳酸钠溶液中相当稳定，但原料中的氧化钙、氧化镁等则易被碳酸钠溶液分解，其反应为：

$$CaO+Na_2CO_3+H_2O=CaCO_3+2NaOH$$
$$MgO+Na_2CO_3+H_2O=MgCO_3+2NaOH$$

因此，当原料中含有大量的碳酸盐脉石时，可直接进行碳酸钠溶液浸出，不应预先进行焙烧，否则将大大增加浸出剂耗量。

若浸出时添加氧化剂，原料中的硫化物可被氧化而与碳酸钠溶液起作用，其反应为：

$$2FeS_2+8Na_2CO_3+7\frac{1}{2}O_2+7H_2O=$$
$$2Fe(OH)_3+4Na_2SO_4+8NaHCO_3$$

因此，原料中硫化物含量少时，反应生成的碳酸氢钠可中和铀矿物及某些杂质浸出时所生成的氢氧化钠，可防止浸出液的 pH 值过高而使铀沉淀析出。但当硫化物含量高时，将消耗大量的碳酸钠，此时应预先将硫化物除去或改用酸法浸出。

矿石中的磷、钒化合物可被碳酸钠溶液分解，生成可溶性钠盐：

$$P_2O_5+3Na_2CO_3=2Na_3PO_4+3CO_2$$
$$V_2O_5+Na_2CO_3=2NaVO_3+CO_2$$

呈氧化物形态存在的钼、砷在浸出时也与铀一起进入浸出液中。

从上述反应可知，碳酸钠溶液分解铀矿物及某些杂质组分时会生成氢氧化钠，使浸出液的pH值升高。碳酸钠溶液浸出铀矿物原料必须在pH＝9～10.5的条件下进行，当pH＞10.5时，三碳酸铀酰络合物会分解而析出重铀酸盐沉淀，其反应为：

$$2Na_4[UO_2(CO_3)_3]+6NaOH=$$
$$Na_2U_2O_7\downarrow+6Na_2CO_3+3H_2O$$

为了防止发生沉淀反应，生产中一般采用碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液作浸出试剂，碳酸氢钠用量一般为碳酸盐总量的10～30%，以中和浸出过程中所生成的氢氧化钠。

为了提高铀的浸出率，碳酸盐浸出时应保持一定的氧化条件，从氧化速度考虑，以添加高锰酸钾较适宜，但成本高。生产中最理想的氧化剂是空气。为了提高空气的氧化速度，可加入少量的化学氧化剂作催化剂，其中以铜氨络离子的效果最好。为了缩短浸出时间，采用高压充空气浸出的方法最适宜，但此法对设备的要求较常压高。常见的浸出条件为：约980665帕(10大气压)温度100～150℃，Na_2CO_3 25～60克/升、$NaHCO_3$ 5～25克/升。

此外，在热压条件下，碳酸钠溶液还可分解钨矿物原料，使钨呈可溶性钨酸钠的形态转入浸液中。

2.4.3 苛性钠溶液浸出

不同浓度的苛性钠溶液可直接用于浸出方铅矿、闪锌矿、铝土矿、钨锰铁矿、白钨矿和独居石等，使相应的目的组分转入溶液或沉淀中，也可在500℃条件下压煮浸出铜镍硫化矿粗精矿，使其中的黄铁矿分解而获得铜镍硫化矿精矿。苛性钠溶液浸出的主要反应为：

$$PbS+4NaOH=Na_2PbO_2+Na_2S+2H_2O$$
$$ZnS+4NaOH=Na_2ZnO_2+Na_2S+2H_2O$$
$$FeWO_4+2NaOH=Na_2WO_4+Fe(OH)_2$$
$$MnWO_4+2NaOH=Na_2WO_4+Mn(OH)_2$$
$$CaWO_4+2NaOH=Na_2WO_4+Ca(OH)_2$$
$$Al_2O_3\cdot nH_2O+2NaOH=2NaAlO_2+(n+1)H_2O$$

$$RPO_4 + 3NaOH = R(OH)_3\downarrow + Na_3PO_4$$

$$FeS + 2NaOH = Fe(OH)_2 + Na_2S$$

苛性钠溶液是拜耳法生产氧化铝的主要浸出试剂。若铝土矿为三水铝石型，在常压、110℃和碱浓度为200～240克/升 $Na_2O_{苛}$ 的条件下可全部溶解。若铝土矿为一水软铝石或一水硬铝石型，浸出须在压煮器中进行，压力约3922660帕（40大气压），温度为180～240℃。

生产中常用苛性钠溶液浸出硅含量高的钨细泥及钨锡中矿等低度钨难选物料。采用单一的苛性钠溶液（浓度约40%）在常压加温（约110℃）或热压条件下处理黑钨细泥可获得很高的浸出率。若物料为白钨矿时，苛性钠溶液的浸出反应为可逆反应，此时须采用苛性钠和硅酸钠的混合溶液作浸出剂才能得到较高的浸出率。当白钨原料中含有一定量的氧化硅时，可用单一的苛性钠溶液作浸出试剂，因此时苛性钠溶液可与氧化硅反应生成硅酸钠，其反应为：

$$CaWO_4 + SiO_2 + 2NaOH = Na_2WO_4 + CaSiO_3 + H_2O$$

浸出钨原料时，溶液中的溶解氧可部分地将低价铁和锰氧化为高价铁和锰，其反应为：

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3$$

$$2Mn(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Mn(OH)_3$$

此反应有利于钨的浸出。

2.4.4 硫化钠溶液浸出

硫化钠溶液可分解砷、锑、锡、汞的硫化矿物，使它们呈可溶性的硫代酸盐的形态转入浸出液中：

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$$

$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$$

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$
$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2$$
$$As_2S_3 + Na_2S = 2NaAsS_2$$
$$Sb_2S_3 + Na_2S = 2NaSbS_2$$

Bi_2S_3、SnS不溶于硫化钠液中。

为了防止硫化钠水解，以提高浸出率，通常采用硫化钠和苛性钠的混合液作浸出剂。可利用上述反应进行精矿除杂或从矿物原料中提取这些有用组分，如从铜、钴、镍精矿中除砷，从锡中矿和辰砂中提取锡、汞等。

2.5 盐浸

盐浸是用某些无机盐的水溶液或其酸性液（或碱性液）作浸出剂，以浸出矿物原料中的目的组分。常用的盐浸试剂为：NaCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、$(NH_4)_2SO_4$、$FeCl_3$、$Fe_2(SO_4)_3$、$CuCl_2$、NaClO、NaCN等，盐浸的机理因试剂而异。

2.5.1 氯化钠溶液浸出

氯化钠可用作浸出剂或添加剂，用作浸出剂时可直接与目的组分矿物作用，使目的组分呈可溶性氯化物转入溶液中，用作添加剂时，它本身不与目的组分矿物发生直接作用，而是为了提高浸出液中氯离子的浓度，以提高被浸组分在浸出液中的溶解度。$CaCl_2$、$MgCl_2$的作用与NaCl相似。

氯化钠溶液可用作白铅矿、氯化铅的浸出剂。浸出白铅矿的反应为：

$$PbSO_4 + 2NaCl = PbCl_2 + Na_2SO_4$$
$$PbCl_2 + 2NaCl = Na_2PbCl_4$$

$PbCl_2$在NaCl水溶液中的溶解度取决于溶液温度和NaCl的浓度（表2.13）。为了避免硫酸钠引起可逆反应，可采用NaCl—$CaCl_2$混合液作浸出剂。$PbCl_2$在$CaCl_2$水溶液中的溶解度列于表2.14中。浸出液中的杂质可用金属置换法除去，如用铜除银、铅除铜等。净化后的含铅溶液，可用$PbCl_2$结晶法、铁置换法、不溶阳

表 2.13 氯化铅在氯化钠溶液中的溶解度

温度 (℃)	NaCl 浓度 (克/升)										
	0	20	40	60	80	100	140	180	220	260	300
18	7	3	1	0	0	0	1	3	5	9	13
50	11	8	4	3	4	5	7	10	12	21	35
100	21	17	11	13	12	15	21	30	42	65	95

表 2.14 氯化铅在氯化钙水溶液中的溶解度

25℃时	$CaCl_2$ (%)	0	0.350	0.650	1.25	2.44	4.83	9.16	17.18	29.90	42.3
	$PbCl_2$ (%)	1.031	0.576	0.382	0.227	0.164	0.121	0.156	0.311	0.220	6.36
60℃时	$CaCl_2$ (%)	0	0.350	0.677	1.281	2.564	4.176	10.51	17.73	29.46	44.48
	$PbCl_2$ (%)	1.887	1.368	1.068	0.751	0.520	0.478	0.489	0.914	3.696	7.265

采用高价铁盐浸出硫化物时，应采用相应的方法进行试剂再生。常用的再生方法有氧化法、隔膜电解法和软锰矿再生法。氧化法是将一定压力的空气或氯气通入含亚铁离子的溶液中，使亚铁离子氧化为高铁离子。隔膜电解时的电极反应为：

阴极反应：$3FeCl_2+6e=3Fe+6Cl^-$

阳极反应：$2Cl^- - 2e = Cl_2 \quad \varepsilon^\circ_{Cl_2/Cl^-}=1.395$伏

$Fe^{2+} - e = Fe^{3+} \quad \varepsilon^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0.771$伏

从ε°值可知，阳极反应以Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}为主，而Cl^-的放电速度慢，但产生的新生态氯有很强的氧化能力，可将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}。

某厂产出的高砷锡铋粗精矿，组成(%)为：Bi8～15，Sn3～4，As18～22，采用三氯化铁浸出使铋与砷锡分离，浸出剂组成（克/升）为：Fe^{3+}30，HCl120，在液固比为4的条件下浸出4小时，铋的浸出率达80～90%，Fe^{3+}的用量为理论量的0.9～1.0倍，过程反应为：

$Bi+3FeCl_3=BiCl_3+3FeCl_2$

$Bi_2S_3+6FeCl_3=2BiCl_3+6FeCl_2+3S^\circ$

$Bi_2O_3+6HCl=2BiCl_3+3H_2O$

采用三氯化铁和盐酸的混合液作浸出液是因为盐酸可浸出氧化铋及使浸出液维持一定的酸度（pH<0.5）以防止氯化铋水解呈氯氧铋或氢氧化铋沉淀析出。在浸出条件下，锡、砷不与氯化铁作用，仍留在浸渣中，浸液中的残余高价铁离子可用混合精矿将其还原（还原浸出），固液分离后得的还原浸液送去进行隔膜电积得海绵铋，在阳极区使氯化铁再生，再生液可返回浸出作业使用。浸出硫化铜需较高的还原电位，如某厂采用含Fe^{3+}212克/升，HCl120克/升的混合液浸出以黄铜矿为主的含铜原料，铜的浸出率达99.9%。

高价铜离子也是一种氧化剂，采用$CuCl_2$浸出硫化矿的反应为：

$CuFeS_2+3CuCl_2=FeCl_2+4CuCl+S^\circ$

$$\Delta G^\circ = -51.76\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$$

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 4CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -166.77\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$$

$$FeS_2 + 2CuCl_2 = FeCl_2 + 2CuCl + 2S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -23.51\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$$

$$PbS + 2CuCl_2 = PbCl_2 + 2CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -64.22\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$$

$$ZnS + 2CuCl_2 = ZnCl_2 + 2CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -80.10\text{千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$$

因此，氯化铜浸出硫化矿从难到易的顺序为：黄铁矿→黄铜矿→方铅矿→闪锌矿→辉铜矿。由于氯化亚铜的溶解度小，因此，一般采用氯化铜、氯化钠和盐酸的混合液作浸出剂，从而使CuCl转变为$CuCl_2$存在于浸出液中。同样可用氧化法（空气、液氯、软锰矿等）及电解法使试剂再生。

为了浸出较难氧化的辉钼矿，可采用强氧化剂（如NaClO）作浸出剂，如某钼选厂产出的钼中矿含泥量高，性质复杂难选，若将其返至浮选前部作业将会恶化浮选过程。因此，该厂采用次氯酸钠作浸出剂单独处理钼中矿，以钼酸钙（或钼酸铵）的形态回收浸液中的钼。过程反应为：

$$MoS_2 + 9NaClO + 6NaOH = Na_2MoO_4 + 9NaCl + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

$$Na_2MoO_4 + CaCl_2(NH_4Cl) = CaMoO_4[(NH_4)_2MoO_4] + 2NaCl$$

浸出作业条件为：Mo:NaClO＝1:9～10，温度低于50℃，浸出2小时，用盐酸调pH＝5～6，加入氯化钙（用量为理论量的120%），煮沸10～20分钟，过滤可得化学精矿。钼的浸出率为85～90%，沉淀率为95～97%，钼的总回收率可达80～85%，化学精矿中钼含量可达35～40%。

2.5.3 氰化浸出

氰化浸出提金是目前国内外处理金银矿物原料的常规方法，

工业生产已有100年历史，工艺成熟，技术经济指标较理想。

氰化物是金、银、铜矿物的有效溶剂，其浸出反应为：

$$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^-$$

$$\varepsilon = -0.64 + 0.0591 \lg a_{Au(CN)_2^-} + 0.118 P_{CN}$$

$$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$$

$$\varepsilon = -0.31 + 0.0591 \lg a_{Ag(CN)_2^-} + 0.118 P_{CN}$$

$$Cu_2S + 6CN^- = 2Cu(CN)_3^{2-} + S^{2-}$$

$$K_f = 1.85 \times 10^{28}$$

从金、银的浸出电化方程可知，当P_{CN}相同时，金的平衡电位较银低，金更易被氰化物浸出，同时，金、银的平衡电位皆随氰根浓度的增大而降低，即溶液中游离的CN^-浓度愈大，金、银的平衡电位下降愈大，金、银愈易被浸出。浸出矿浆经固液分离后，常用锌置换法从贵液中回收金银，熔炼置换所得金泥可得合质金（金银合金）。

实际生产中，氰根浓度一般为0.03～0.25%，以0.05%计算，相当于10^{-2}克离子/升，金、银的浓度分别为2克/米^{3}和20克/米^3，相当于$a_{Au}=10^{-5}$克离子/升，$a_{Ag}=10^{-4}$克离子/升，若置换时溶液中锌的活度$a_{Zn}^{2+}=10^{-4}$克离子/升。根据氰化浸出金银的有关反应的平衡条件和上述所给定的具体条件，即可计算出相关的e_T，P^{CN}和pH值，所绘制的Au、Ag-Zn-CN^--H_2O系ε—pH图如图2.11所示。图中除a、b线外，还有c、d线，其反应为：

$$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$$

$$\varepsilon = 0.68 - 0.0591 pH - 0.0295 \lg a_{H_2O_2} + 0.0295 \lg P_{O_2} \qquad (C)$$

$$a_{H_2O_2} = 10^{-5},\ P_{O_2} = 1 \text{时}$$

$$\varepsilon = 0.83 - 0.0591 pH$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$$

$$\varepsilon = 1.77 - 0.0591 pH + 0.0295 \lg a_{H_2O_2} \qquad (D)$$

当 $a_{H_2O_2}=10^{-5}$时

$$\varepsilon = 1.62 - 0.0591 pH$$

从图2.11中各线的位置可知，在氰化液中溶解氧的氧化能力可使

金银氧化而转入溶液中，同时生成过氧化氢，过氧化氢又可促进金、银的溶解。因此，金、银氰化的化学反应式可表示为：

$$2Au + 4CN^- + O_2 + 2H_2O = 2Au(CN)_2^- + H_2O_2 + 2OH^-$$

$$2Au + 4CN^- + H_2O_2 = 2Au(CN)_2^- + 2OH^-$$

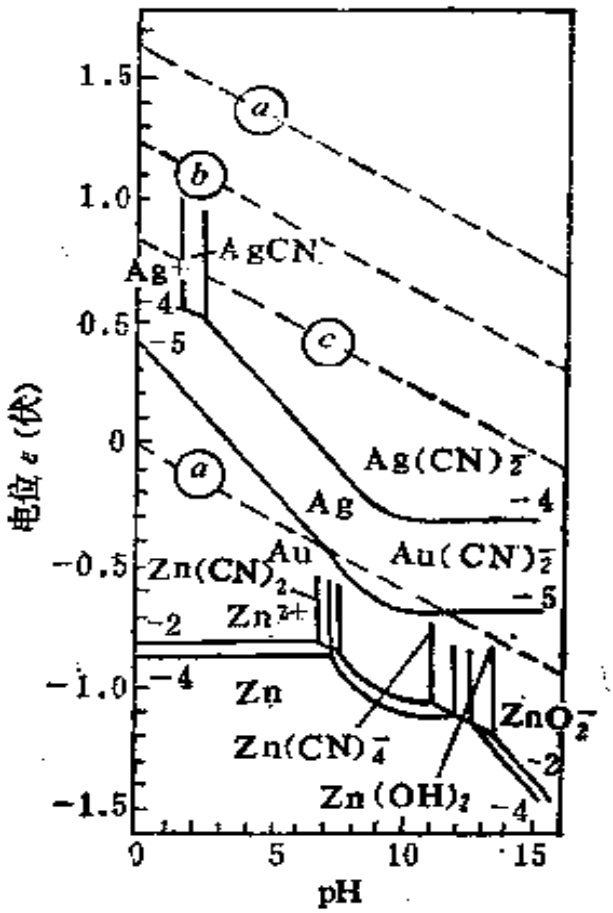


图 2.11　氰化提炼的原理说明图——Ag^-、Au^-、Zn-CN^--H_2O系电位ε—pH图($(CN^-)_T = 10^{-2}$)

综合式为：

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4Au(CN)_2^- + 4OH^-$$

考察结果认为式（*C*）的反应很缓慢，金、银的氰化溶解几乎完全按式（*D*）进行。

从图2.11可知，在pH＝9.0时氰化溶解金、银的推动力最大。因此，实际生产中常加入保护碱（石灰）使溶液的pH值维持在8～10，以稳定操作。由于银的氧化线较氢线高，故银溶解时不会析出氢气，但金的电位较银负，金溶解时有可能析出氢

气，但析氢的pH值范围较小。

一般认为金、银的氰化溶解属金属电化腐蚀过程，化学反应速度较快，氰化过程的速度取决于溶液中的氧和氰根的扩散速度。理论推导表明，当溶液中〔CN^-〕：〔O_2〕=6时，金的溶解速度达最大值，实际测定结果为4.69～7.4，可认为理论推导值与实际是吻合的。在常压室温下，溶液中溶解氧的浓度为0.82毫克/升，相当于0.256×10^{-3}摩尔升$^{-1}$，故相应的适宜氰根浓度为$6\times0.256\times10^{-3}=1.54\times10^{-3}$摩·升$^{-1}$，即相当于0.01%的氰根浓度时，金的溶解速度达最大值。因此，金、银氰化时除应加入石灰维持矿浆pH值为8～10外，还应不断鼓入空气，以使矿浆中游离氰根浓度和溶解氧的浓度维持一定的比例。

金矿物原料中除含银外，一般均伴生有其它矿物组分，这些组分对金的氰化溶解有的可起促进作用，有的则起阻滞作用。试验表明，少量的铅、汞、铋、铊等盐类可加速金的溶解，这是由于金只能从溶液中置换这四种金属离子，可能是金与被置换出来的金属形成合金，改变了金粒表面状态，产生蚀变从而加速金粒溶解。与金伴生的磁黄铁矿，铜、锌、铁硫化矿物，砷、锑矿物，含碳物质等皆对金的氰化溶解有妨碍作用。因此，含上述有害组分的金原料氰化时，应采用适当措施预先将其除去或将其有害作用减至最小，必要时可采用其它方法提取金银。

氰化提金工艺成熟，但氰化物剧毒，氰化处理某些原料的指标低。为此，国内外为寻找非氰溶金试剂进行了大量的试验研究工作，目前已报导过下列试剂可以溶解金银：氰溴酸、氯、硫脲、α-羟基腈、丙二腈、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、多硫化铵、碘化物等。现普遍认为硫脲是具有最大工业应用前景的非氰溶金试剂。

为了强化氰化提金，目前除完善传统的氰化工艺外，已在工业上大规模使用碳浆法、炭浸法和树脂矿浆法，以省去固液分离作业和提高氰化的技术经济指标。

2.6 氯化浸出

氯化浸出是使用各种氯化剂使目的组分呈可溶性氯化物形态转入溶液的浸出过程。常用的氯化剂有盐酸、氯盐、氯气、电氯化等。盐酸及氯盐浸出前面已有叙述，下面主要讨论氯气浸出和电氯化问题。

Cl-H_2O系主要含有Cl^-、$Cl_{2(aq)}$、HClO、ClO^-、$HClO_2$、ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^-、气态的HCl、Cl_2、Cl_2O、ClO_2等离子及化合物。Cl-H_2O系的简单ε—pH图如图2.12所示。图中的主要平衡线为：

$$HClO = ClO^- + H^+$$

$$pH = 7.49 + \lg\frac{a_{ClO^-}}{a_{HClO}} \qquad (1)$$

$$Cl_{2(aq)} + 2e = 2Cl^-$$

$$\varepsilon = 1.395 + 0.0295\lg\frac{a_{Cl_{2(aq)}}}{a^2_{Cl^-}} \qquad (2)$$

$$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$$

$$\varepsilon = 1.494 - 0.0295pH + 0.0295\lg\frac{a_{HClO}}{a_{Cl^-}} \qquad (3)$$

$$ClO^- + 2H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$$

$$\varepsilon = 1.715 - 0.0591pH + 0.0295\lg\frac{a_{ClO^-}}{a_{Cl^-}} \qquad (4)$$

$$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_{2(aq)} + 2H_2O$$

$$\varepsilon = 1.594 - 0.0591pH + 0.0295\lg\frac{a^2_{HClO}}{a_{Cl_{2(aq)}}} \qquad (5)$$

式中 $Cl_{2(aq)}$——溶解氯。

从图2.12可知，Cl^-在整个pH范围内均稳定，且覆盖水的整个稳定区，$Cl_{2(aq)}$的稳定区很小，只存在于低pH值区域，在碱性液中将转变为次氯酸、氯酸和高氯酸。溶解氯、次氯酸、氯酸和

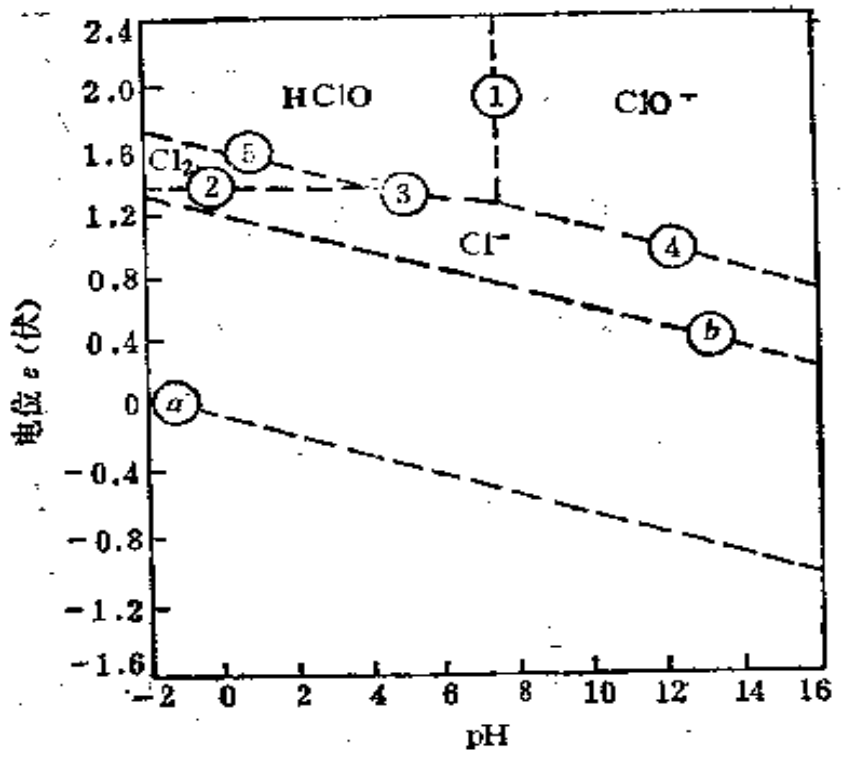


图 2.12 Cl-H_2O系的电位ε—pH图(25°C，气体分压为1大气压；参加反应物质的活度为1)

高氯酸均为强氧化剂，可将水氧化而析出氧气，将氯化物氧化而析出氯气，也可氧化金属及化合物。

Cu-Cl-H_2O系的ε—PCl图及Au-Cl-H_2O系的ε—pH图分别如图2.13和图2.14所示。从图2.13可知，溶液中铜的存在形态与Cl^-的浓度有关，当Cl^-浓度达一定值后会生成不溶性的氯化亚铜，继续增加Cl^-浓度时可生成可溶性的$CuCl_3^-$络离子。从图2.14可知，在强酸介质中，由于氯的强氧化作用，使金呈$AuCl_4^-$络离子转入溶液中，其反应为：

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2HAuCl_4$$

气态氯的饱和液中的氯离子浓度为5克/升，为了提高氯离子浓度，加速金的溶解，常用盐酸与食盐的混合液，氯气可用液氯、电解碱金属氯盐（NaCl）析出氯或漂白粉加硫酸反应析出氯等。

含氯氧化剂及贵金属的氧化还原电位列于表2.15中，由于氯的电位高于金以外的其它贵金属以及它会水解为盐酸和次氯酸，

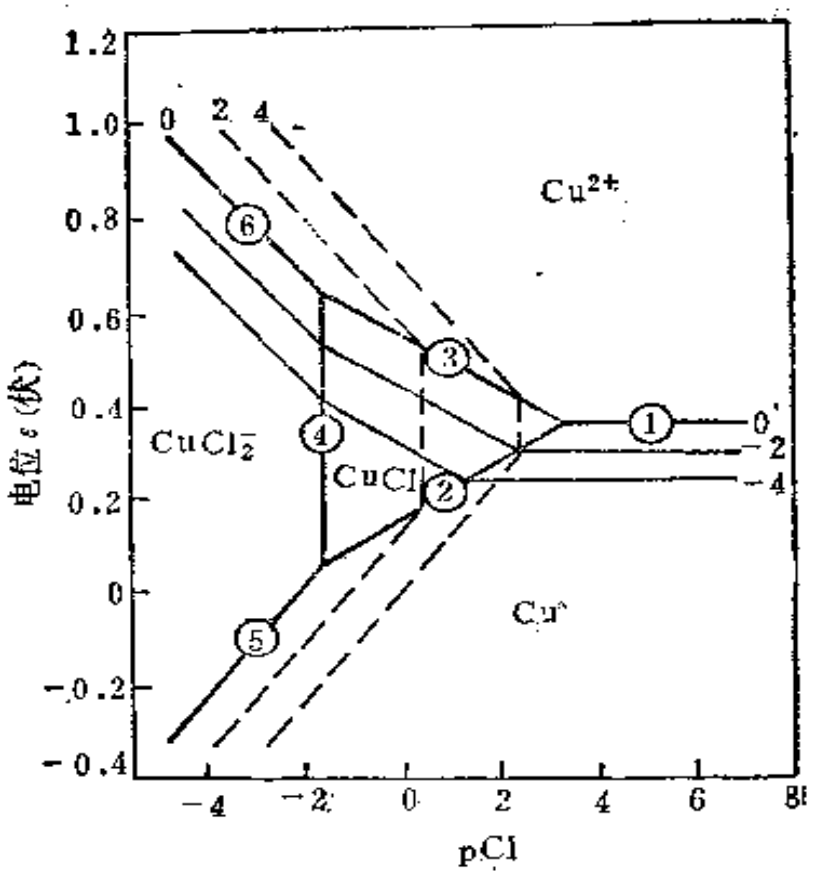


图 2.13　25°C时，Cu-Cl^--H_2O系的电位ε—pCl图

次氯酸的电位高于金。因此，氯气完全可使贵金属氧化。

氯化浸出的另一形式是电氯化浸出。隔膜电解氯化钠的可能反应为：

阴极：　$2H_2O+2e=H_2+2OH^-$

阳极：　$2Cl^--2e=Cl_2$

$2ClO^--2e=2Cl^-+O_2$

$2ClO_3^--2e=2Cl^-+3O_2$

溶液中的Na^+与OH^-生成NaOH。若以石墨为阳极，氧在石墨阳极上的超电位比氯的超电位大，因此，阳极反应主要是析氯反应。总的反应为：

$$2H_2O+2Cl^-=Cl_2+H_2+2OH^-$$

电解产物是氯气、氢气和碱（NaOH）。进入阳极室的含金物料与初生态氯原子作用生成三氯化金，进而生成金氯氢酸：

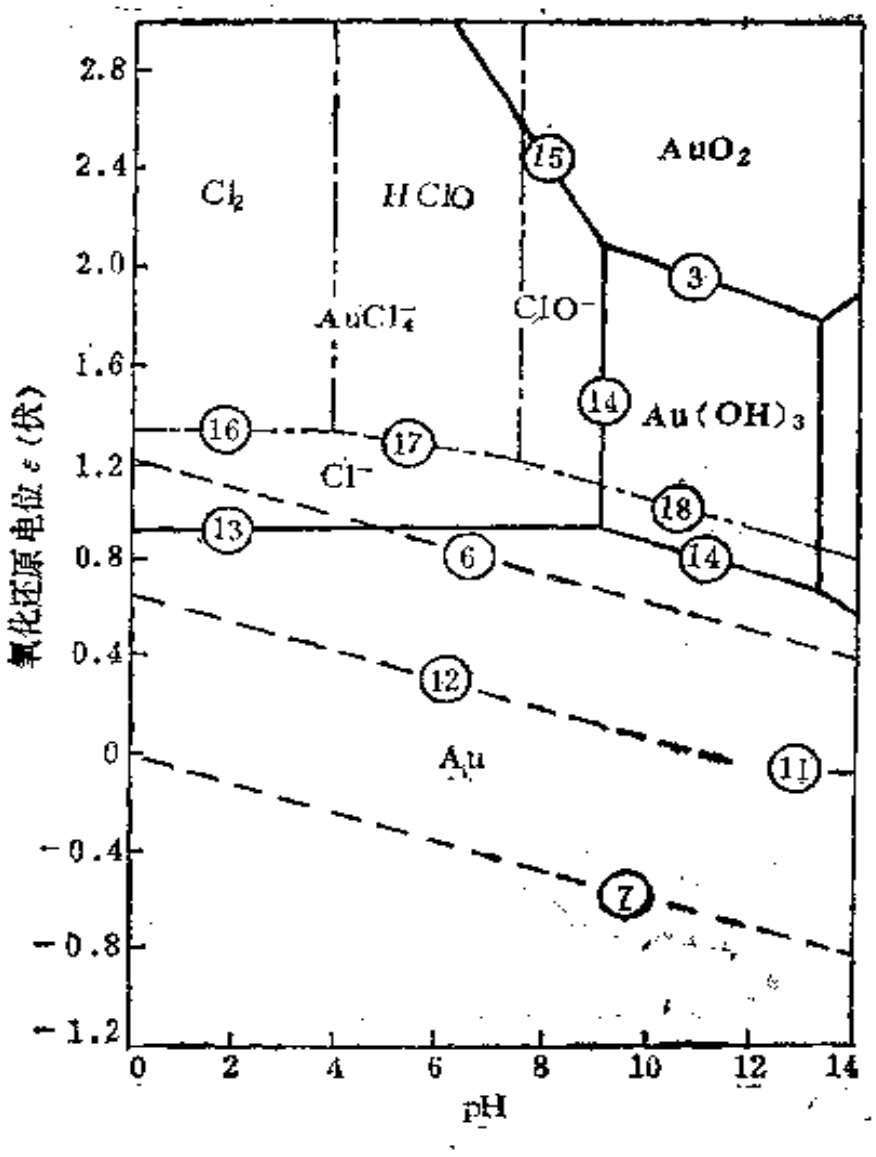


图 2.14　25°C时$Au-H_2O-Cl^-$电位ε—pH图（芬克尔斯坦，1972）

条件：$Au^{3+}=10^{-2}$摩；$Cl^-\approx 2$摩；氯气压力＝0.9807帕（0.1大气压）；$HClO=ClO^-=6\times10^{-3}$摩；氧气压力＝氢气压力＝9.807帕（1大气压）

$$2Au+3Cl_2+2HCl=2HAuCl_4$$

或　　$$2Au+3Cl_2+2NaCl=2NaAuCl_4$$

电氯化浸出一般采用隔膜电解法，可将阳极电解产物与阴极电解产物氢、碱分开，有利于金的溶解。若采用无隔膜电解，由于电解产物相互作用，会在阳极上生成氯酸钠和气态氧，阴极上生成气态氢，电解反应为：

下，它们能很快地将硫酸亚铁氧化为硫酸高铁（其氧化速度比自然氧化高112～120倍），将元素硫及低价硫氧化为硫酸。细菌浸出黄铜矿的速度曲线如图2.15所示。

表 2.16　浸矿细菌种类及其主要生理特征

细菌名称	主要生理特征	最佳pH值
氧化铁硫杆菌	$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$，$S_2O_3^{2-}\rightarrow SO_4^{2-}$	2.5～5.3
氧化铁杆菌	$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$	3.5
氧化硫铁杆菌	$S\rightarrow SO_4^{2-}$、$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$	2.8
氧化硫杆菌	$S\rightarrow SO_4^{2-}$、$S_2O_3^{2-}\rightarrow SO_4^{2-}$	2.0～3.5
聚生硫杆菌	$S\rightarrow SO_4^{2-}$、$H_2S\rightarrow SO_4^{2-}$	2.0～4.0

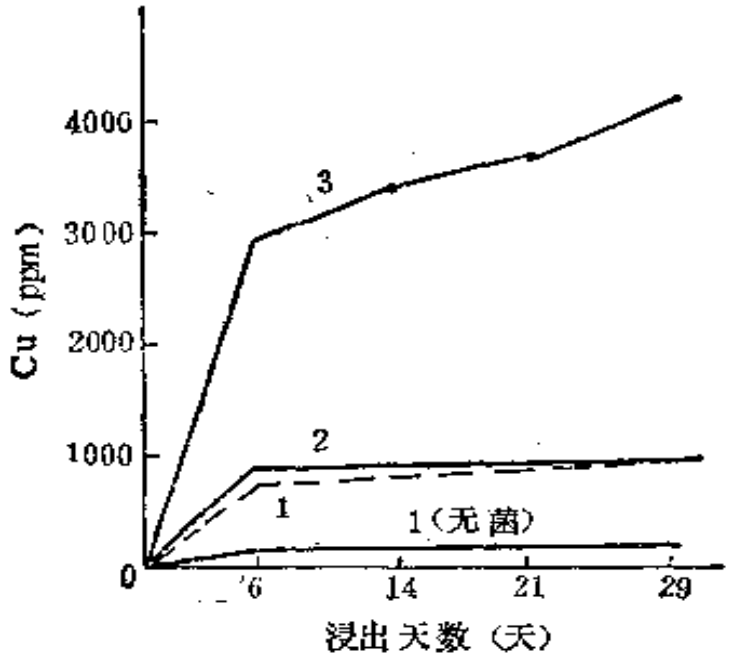


图 2.15　细菌浸出与无菌浸出对比曲线

1，2—以黄铜矿为主；3—以辉铜矿为主

此外，目前也发现有将硫酸盐还原为硫化物，将硫化氢还原为元素硫，将氮氧化为硝酸的细菌。因此，可以认为许多沉积矿床是经过微生物作用而形成的。

目前对细菌浸矿的机理大致有两种看法：

1．细菌的直接作用：

认为在硫化矿床的酸性水中生活的氧化铁硫杆菌等细菌，能将矿石中的低价铁、硫氧化为高价铁和硫酸以取得维持其生命所需的能源，在此氧化过程中，破坏了矿物晶格，使矿石中的铜及其它金属组分呈硫酸盐的形态转入溶液中。如：

$$2CuFeS_2 + H_2SO_4 + 8\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Cu_2S + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2CuSO_4 + H_2O$$

2．细菌的间接催化作用

众所周知，金属硫化矿中的黄铁矿在有氧和水存在的条件下，将缓慢地氧化为硫酸亚铁和硫酸：

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

在氧和硫酸存在的条件下，细菌可起催化作用，使亚铁氧化为高铁：

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

所生成的硫酸高铁可溶浸许多硫化矿，硫化矿溶解时生成的元素硫可在细菌的催化作用下被氧化为硫酸：

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 = 3FeSO_4 + 2S^\circ$$

$$2S^\circ + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} 2H_2SO_4$$

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

所生成的硫酸高铁和硫酸是许多硫化矿物和氧化矿物的良好浸出剂。

一般认为细菌的直接作用缓慢，所需时间较长，细菌浸出主要是靠其间接催化作用。

细菌化学选矿工艺一般包括下列作业：

1．矿石准备作业：

根据矿石特性和后续作业工艺要求及经济等因素，将矿石碎（磨）至一定粒度，然后堆成矿堆或装入浸出槽中。若采用就地浸出的方法，则需选择布液和集液的方法，开挖一些沟槽，以利

于浸矿剂和浸出液的流动。

2．浸出：

细菌浸矿法一般用于处理贫矿，常用渗滤浸出法，根据具体条件可用堆浸、槽浸或就地浸出，可直接获得供后续处理的澄清浸出液，根据物料特性，某些富矿等也可采用细菌搅拌浸出的方法，浸出矿浆经固液分离才能得到澄清浸出液。

3．回收有用组分：

根据目的组分的化学性质和浸液组成，可选用不同的方法从浸液中回收或分离有用组分。目的组分含量高时，可直接用金属置换法、电积法、化学沉淀法或生物化学沉淀法制取化学精矿。当目的组分含量低时，可预先用离子交换法、活性炭吸附法或萃取法等进行净化分离，然后从净化液中沉析目的组分。

4．浸矿剂制备和再生：

工业上制备细菌浸矿剂一般包括下列步骤：

1）准备一定数量的亚铁培养液，其主要成分为硫酸亚铁，可以利用含亚铁离子的酸性矿坑水，铁置换铜以后的母液或用硫酸溶解废铁等方法制取。此外，培养液中还须加入一定量的培养基，对氧化铁硫杆菌而言，主要是加入硫酸铵和磷酸氢二钾，而硫酸镁等可以不加。细菌培养基的组成列于表2.17中。

2）用10%的硫酸将pH值调至1.8～2.0（最低为1.5，最高为3.0）；

3）接菌种，为保证一定的氧化速度，一般接种量应不少于溶液量的十分之一，若采用连续培养法则不受此限制；

4）在适宜的温度条件（20～35℃）下不断地鼓入空气，直至溶液中的高铁含量达到要求时为止。

浸矿剂再生可采用两种方式进行，一种是将提取有用组分后的尾液调整pH值直接送往矿堆浸出，让浸矿剂在渗滤浸出的过程中自行氧化再生；另一种方式是将尾液置于专门的菌液再生池中培养为浸矿菌液，然后再将其返至矿堆或浸出槽中进行浸出。后一种再生方式可以人为地调节菌液中的高铁离子浓度，使其保

表 2·17 各种浸矿细菌所使用的培养基

氧化铁杆菌和氧化铁硫杆菌			氧化硫杆菌			氧化硫铁杆菌	
组成	列仁	gK	组成	瓦尔斯曼	ONM	组成	科尔默
$(NH_4)_2SO_4$	0.15克	3.00克	$(NH_4)_2SO_4$	0.2克	0.2克	$(NH_4)_2SO_4$	0.2克
KCl	0.05	0.1	KH_2PO_4		0.4	KH_2PO_4	3.0
K_2HPO_4	0.05	0.5	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5	0.03	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.50	0.5	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.25	0.03	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.2
$Ca(NO_3)_2$	0.01	0.01	硫磺粉	1克/100毫升	1克	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	5.0
蒸馏水	1000毫升	700毫升	蒸馏水	1000毫升	100毫升	蒸馏水	1000毫升
$10NH_2SO_4$			$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01克	0.001克		
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10%(W/V)	14.78%(W/V)					
	溶液10毫升	溶液300毫升					

持最适宜值。这一方式可采用间断培养和连续培养两种方法；间断培养是将培养完毕的菌液的70～80%用于浸矿，20～30%的菌液（称老液）作为菌种留在培养池中，重新加入尾液进行再生。连续培养是使尾液从培养池的一端源源不断地流入，而培养好的浸矿剂则从培养池的另一端不断流出，再生过程是连续的。再生时一般保持pH＝1.8～2.0（1.5～3.0）、温度为30℃左右，不断鼓入空气（供给二氧化碳和氧），并加入适量的培养基。为了加速细菌的繁殖和增强氧化作用，可使细菌预先生长在垂直塑料板、塑料环或波纹蜂窝状塑料板上，然后将其置于菌液再生池中，让尾液淋洗或浸没塑料板（环），此法可缩短菌液再生周期。

无论是菌液制备或再生，均应尽量避免日照。因紫外线的直接照射对细菌的生长繁殖有抑制作用。因此，培养池或再生池应加盖或放在室内。通常可用分析高铁离子浓度或观察菌液颜色的方法来控制菌液的再生程度。若菌液为浅绿色则为亚铁离子的颜色，若转为红棕色，则说明亚铁离子已被氧化为高铁离子。

目前，国内外细菌浸出法主要用于处理贫矿，表外矿、废石、尾矿、地下采空区及炉渣，从中回收有用组分。当前广泛用于铜矿、铀矿、铜铀矿。由于细菌浸矿工艺简单、易操作、浸出低品位矿石时可获得较高的浸出率，投资少、成本低，因此，该工艺日益引起人们的重视，国内外均在广泛深入地进行研究。据报导，细菌浸矿剂除可浸出铜、铀外，还可浸出硫、锰、钴、镉、镍、砷等组分。

细菌浸出法当前的主要问题是对黄铜矿的浸出效果差，浸出含碱性脉石的铜铀矿石的酸耗太高，其次是生产周期长，以周、月，甚至以年计算浸出时间，再次是细菌繁殖受温度的影响较大，因而浸出率随季节波动。为了克服细菌浸出工艺所存在的某些缺点，各国均进行了许多试验研究工作，如为了处理含碱性脉石的矿物原料，目前已筛选和培养出产生氨、产生碱的细菌（如脱氮硫杆菌，反硝化细菌等）；为了提高细菌对黄铜矿的浸出率，可以改变细菌的培养条件，增加铵离子浓度，减少亚铁离子浓度

以提高细菌的数量，也可采用添加活性炭，表面活性物质使细菌能更好地与矿物表面接触，以加速矿物的氧化，也可采用氯化铁代替硫酸铁。这些技术措施目前尚处于试验研究阶段，工业上应用的还是用硫酸亚铁制备浸矿剂，采用氧化铁硫杆菌等菌种处理铜铀矿物原料。

2.8 热压浸出

在密闭容器中进行热压浸出可以提高反应速度，可使用气体或挥发性物质作浸出剂。目前，工业上可采用热压技术浸出铀、钨、钼、铜、镍、钴、锌、锰、铝、钒、金等。

热压浸出可分为热压无氧浸出和热压氧浸出两大类。

2.8.1 热压无氧浸出

溶液的沸点随蒸气压的增大而增加，纯水的沸点与蒸气压的关系如图2.16所示，水的临界温度为374℃，热压浸出温度一般低于300℃，因温度大于300℃时，水的蒸气压大于9806650帕（100个大气压）。

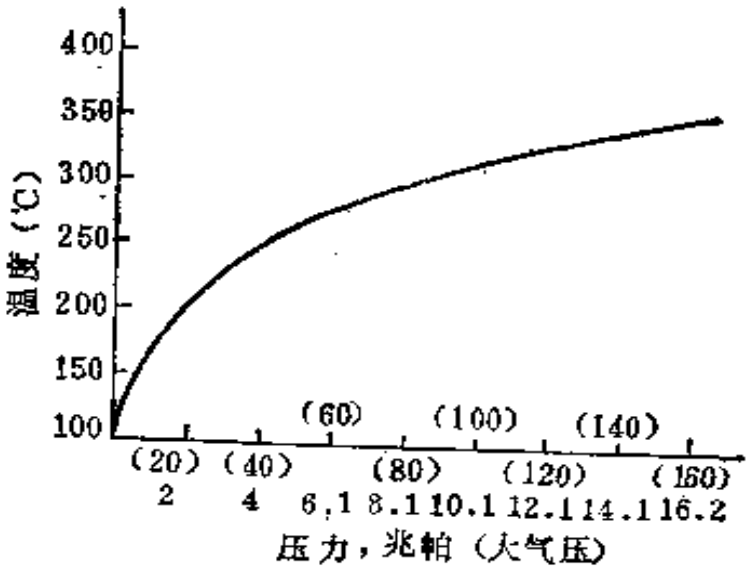


图 2.16 水的饱和蒸气压P与温度的关系

热压无氧浸出是在不用氧或其他气体试剂的条件下，采用单纯提高浸出温度从而增加被浸目的组分在浸液中的溶解度的浸

出过程，如铝土矿的热压碱浸、钨矿物原料的热压碱浸、钾钒铀矿的碱浸等，其反应为：

三水铝石　$2Al(OH)_3+2NaOH \xrightarrow{100℃} 2NaAl(OH)_4$

一水铝石　$AlOOH+NaOH+H_2O \xrightarrow{155\sim175℃} NaAl(OH)_4$

一水硬铝石　$Al_2O_3+2NaOH+3H_2O \xrightarrow{230\sim240℃} 2NaAl(OH)_4$

白钨矿　$CaWO_4+Na_2CO_3 \xrightarrow{180\sim200℃} Na_2WO_4+CaCO_3$

钾钒铀矿　$K_2O\cdot2UO_3\cdot V_2O_5+6Na_2CO_3 \xrightarrow{100\sim180℃} 2Na_4[UO_2(CO_3)_3]+2KVO_3+4NaOH$

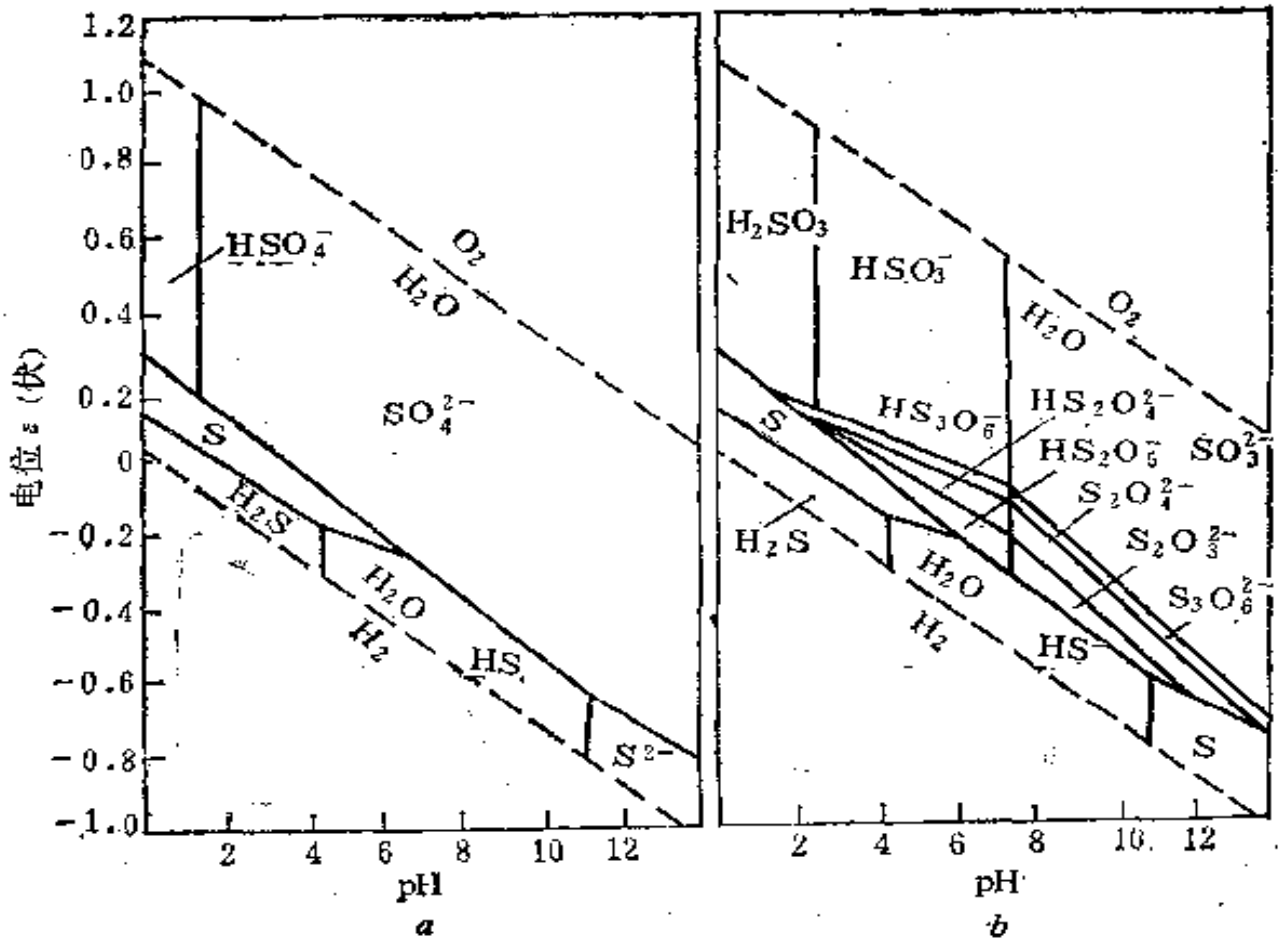


图 2.17　110℃下S-H-O系的电位ε—pH图

a—硫氧化到六价，b—硫氧化到四价

2.8.2 热压氧浸

金属硫化物几乎不溶于水，甚至当温度升至400℃时也如此。但当有氧存在时，则易溶。当氧压为980665帕（10大气压），温度为110℃，溶液中金属和硫的浓度为0.1摩·升$^{-1}$时，S-H-O及M——S—H-O（M为Zn、Cu、Fe、Ni、Co）的e—pH图如图2.17至图2.24所示，图中曲线及试验结果表明，热压氧浸金属硫化矿时，一般遵循下列规律：

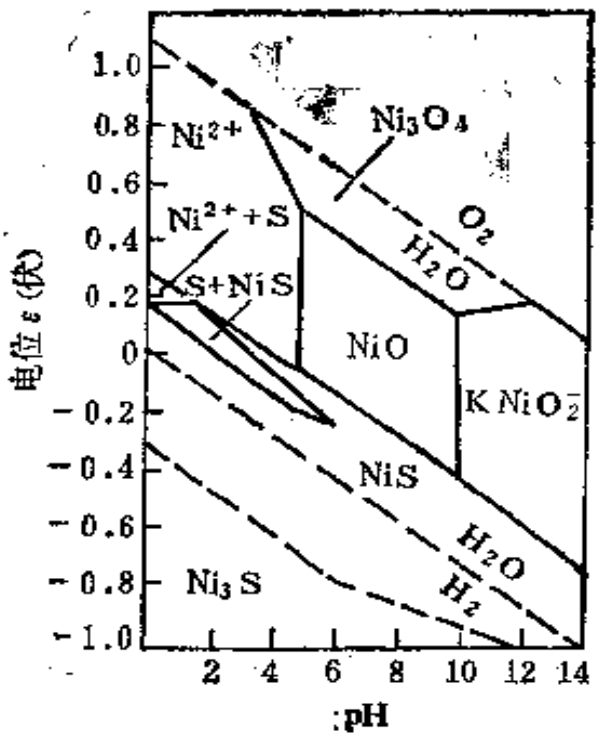


图 2.18 110℃下Ni-S-H-O系的电位e—pH图

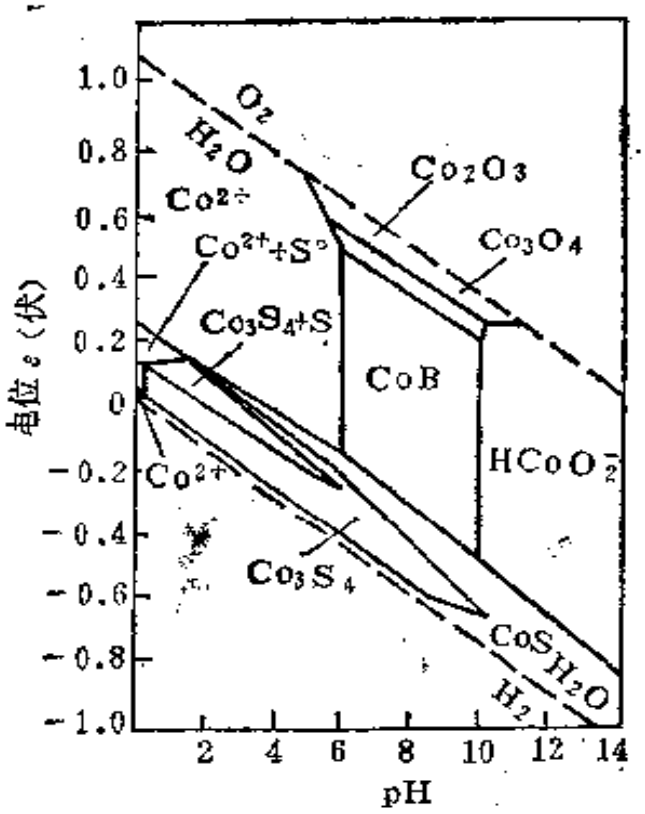


图 2.19 110℃下Co-S-H-O系的电位e—pH图

1．在温度低于120℃的酸性介质中，金属以离子形态进入溶液中，而硫呈元素硫析出，某些情况下也生成少量的硫化氢，但各种硫化物析出元素硫的酸度不同，磁黄铁矿、镍黄铁矿和辉钴矿氧化时最易生成元素硫，而从黄铁矿中析出元素硫则需低温、低氧压和高酸度（pH值小于2.5），铜锌硫化矿仅在酸介质中就能生成元素硫。热压氧浸硫化铁矿时，铁被氧化为三价，完全或部分水解呈氢氧化物或碱式硫酸盐沉淀析出；

2．温度低于120℃的中性介质中，金属和硫同时进入溶液

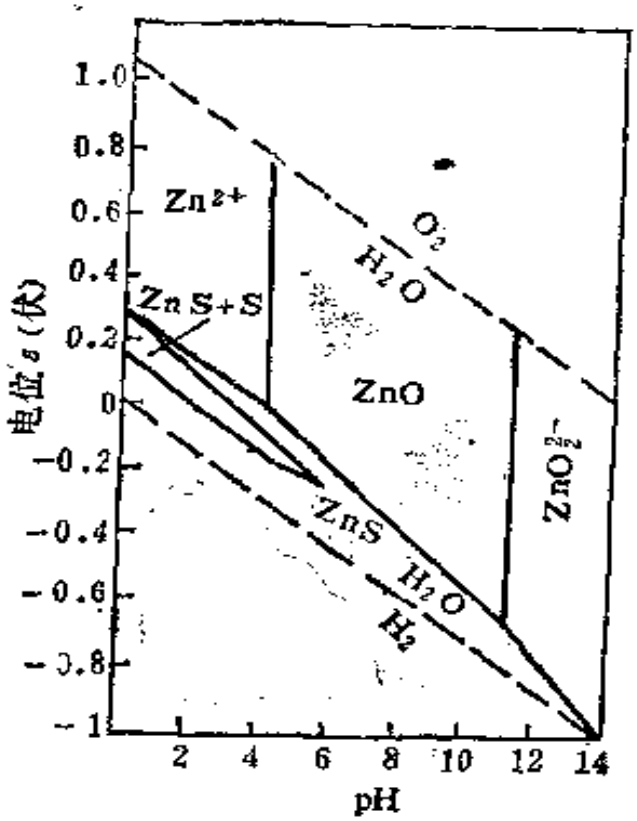


图 2.20 110°C下Zn-S-H-O系电位e—pH图

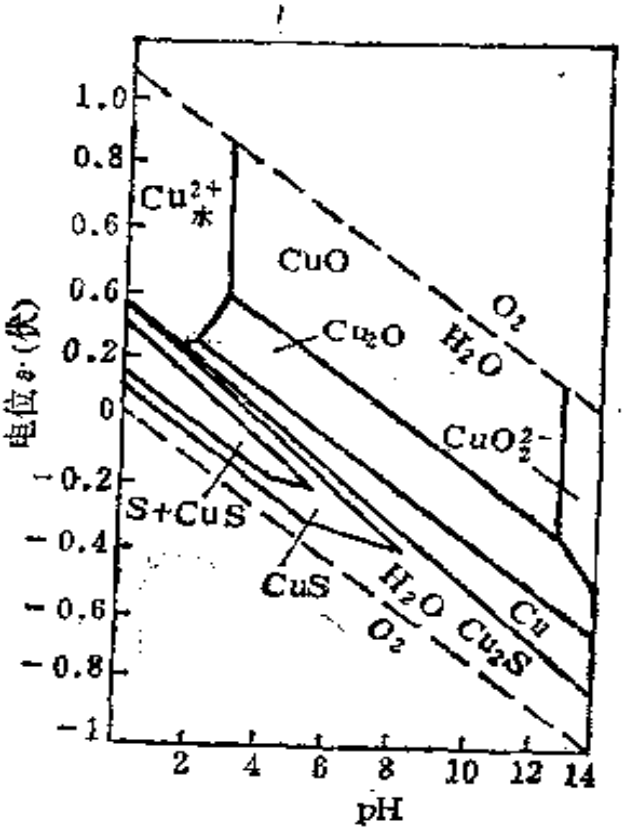


图 2.21 110°C下Cu-S-H-O系电位e—pH图

中，硫呈硫酸根形态存在；

3．在碱性介质中，金属和硫同时进入溶液中。硫基本上氧化为硫酸根离子，部分呈低价氧化物（如SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、$S_2O_4^{2-}$等）存在。金属呈简单离子或络合离子存在，或被水解沉淀析出，两性金属可呈阴离子形态存在。

4．温度低于120℃时，$S+1\frac{1}{2}O_2+H_2O\longrightarrow H_2SO_4$的反应速度慢，温度高于120℃（硫的熔点）时，反应加速。因此，在低温酸性介质中，热压氧浸金属硫化矿时才能得到元素硫；高温下，在任何pH值条件下，热压氧浸硫化矿也无法得到元素硫；

5．热压氧浸低价金属硫化物时，可观察到浸出的阶段性，如浸出Cu_2S、Ni_3S_2的反应为：

$$Cu_2S+\frac{1}{2}O_2+2H^+=CuS+Cu^{2+}+H_2O$$

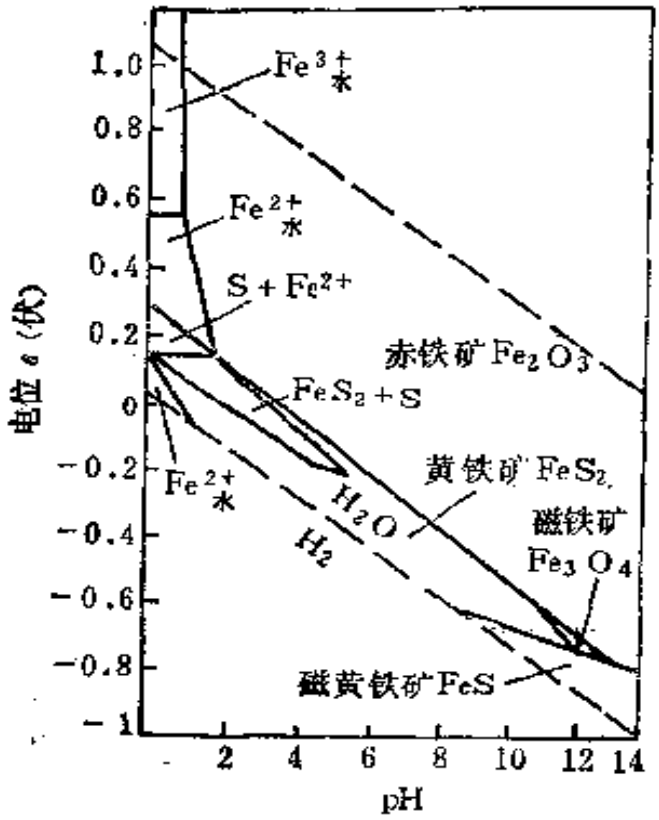


图 2.22 110°C下Fe-S-H-O系电位ε—pH图

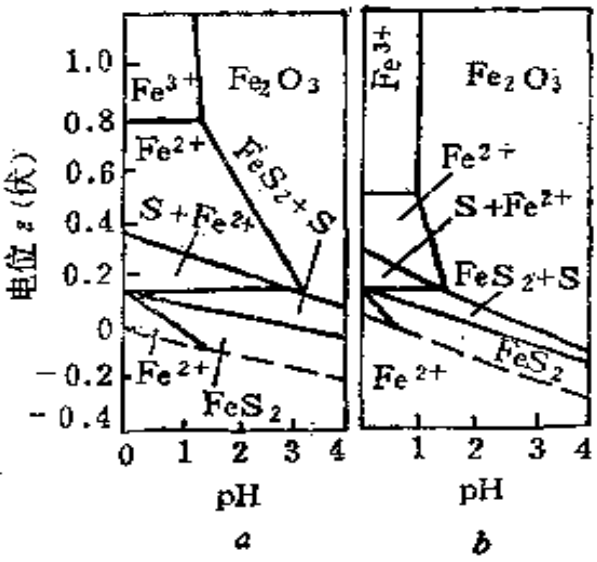


图 2.23 Fe-S-H-O系酸性区电位ε—pH图

a—25℃，P_{O_2}=1大气压；b—150°，P_{O_2}=10大气压

$$Ni_3S_2+\frac{1}{2}O_2+2H^+=2NiS+Ni^{2+}+H_2O$$

当温度高于120℃时，CuS、NiS可进一步氧化为硫酸盐：

$$CuS+2O_2=CuSO_4$$

$$NiS+2O_2=NiSO_4$$

6．溶液中的某些离子对热压氧浸过程可起催化作用，如Cu^{2+}能催化ZnS、CdS的热压氧浸：

$$ZnS+Cu^{2+}=Zn^{2+}+CuS$$

$$CuS+2O_2=CuSO_4$$

反应生成的细散的CuS的氧化速度相当大。

热压氧浸CuS时，使用盐酸较使用相同浓度的硫酸或高氯酸的氧浸速度大：

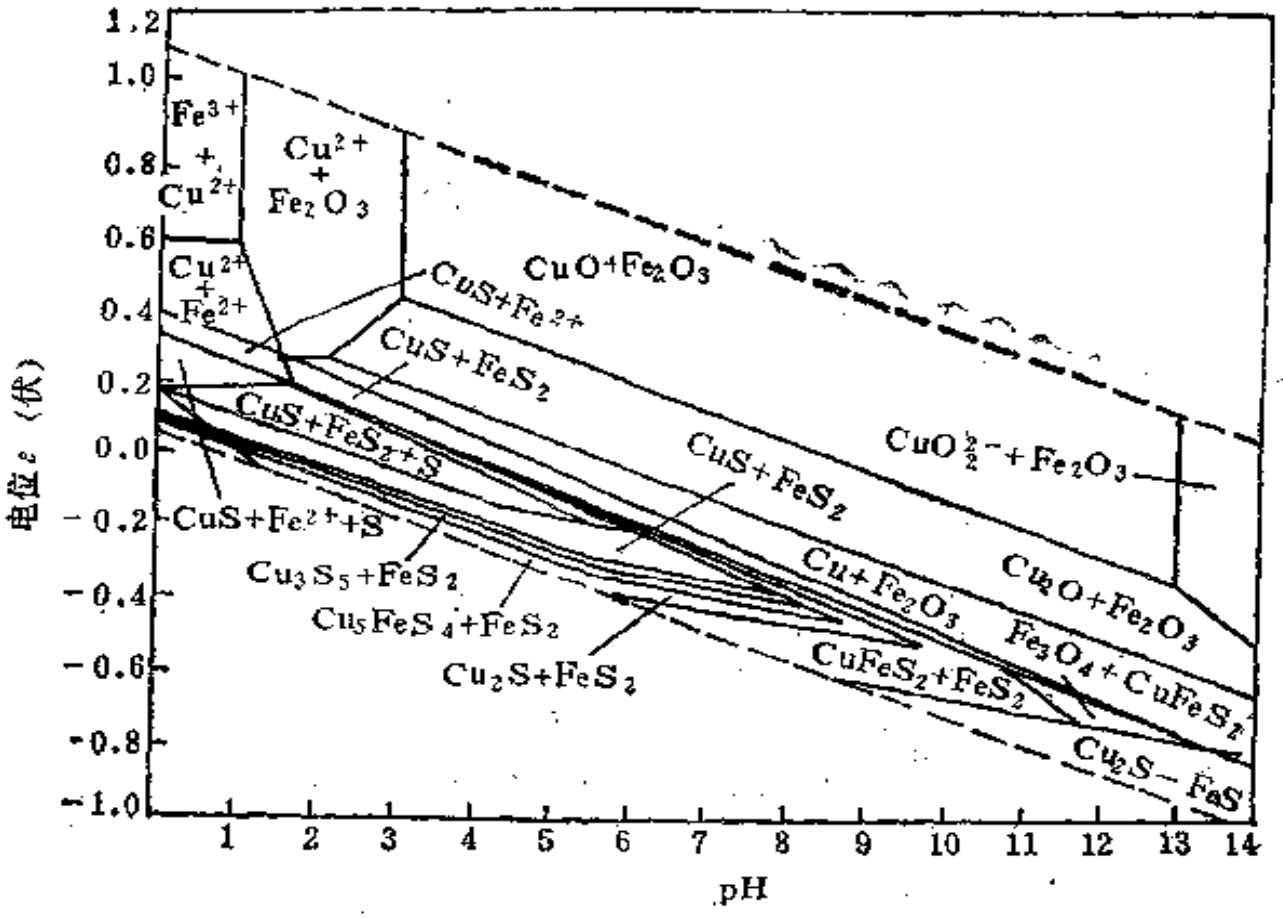


图 2.24　110°C下Fe-Cu-S-H-O系电位ε—pH图

$$2Cl^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 = Cl_2 + H_2O$$

$$CuS + Cl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^- + S$$

此外，Fe^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}等能催化元素硫的热压氧化速度。

金属硫化物的热压氧浸属多相化学反应，其反应速度与溶剂浓度、氧的浓度、相界面积、温度、扩散层厚度和催化作用等因素有关。

室温常压下，氧在水中的溶解度仅为8.2毫克/升，沸腾时则接近于零。但在密闭容器中，氧在水中的溶解度却随温度和压力而变为(图2.25及图2.26)所示情况。图中曲线表明，当温度一定时，氧在溶液中的溶解度随压力的增大而增大，而当压力不变时，氧在水中的溶解度在90～100℃时最低，然后随温度的升高而增大，至230～280℃时达最高值，而后则随温度的升高而急剧地降为零。

溶剂的浓度对氨浸而言影响非常明显，从图2.26可知，氧在氨液中的溶解度随氨浓度的增大而增大。浸出时，一部分氨用于中和酸而形成铵离子，一部分用于生成金属络离子。试验表明，

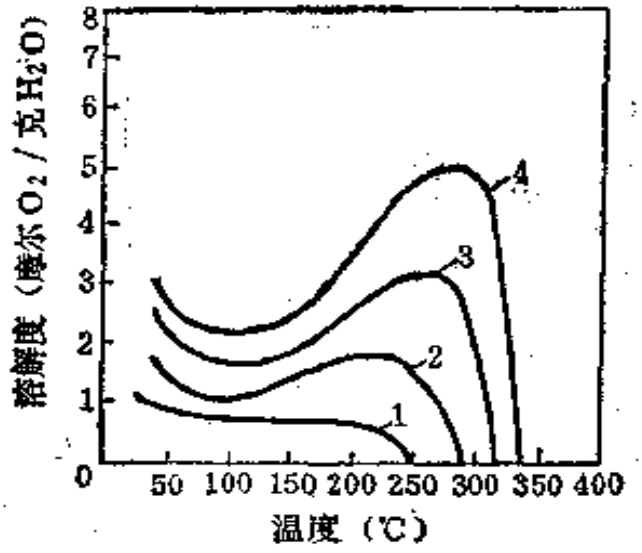


图 2.25　不同分压下氧在水中的溶解度与温度的关系

1—3334261帕（34大气压）；2—6668522帕(68大气压)；3—10100849帕（103大气压）；4—13435110帕（137大气压）

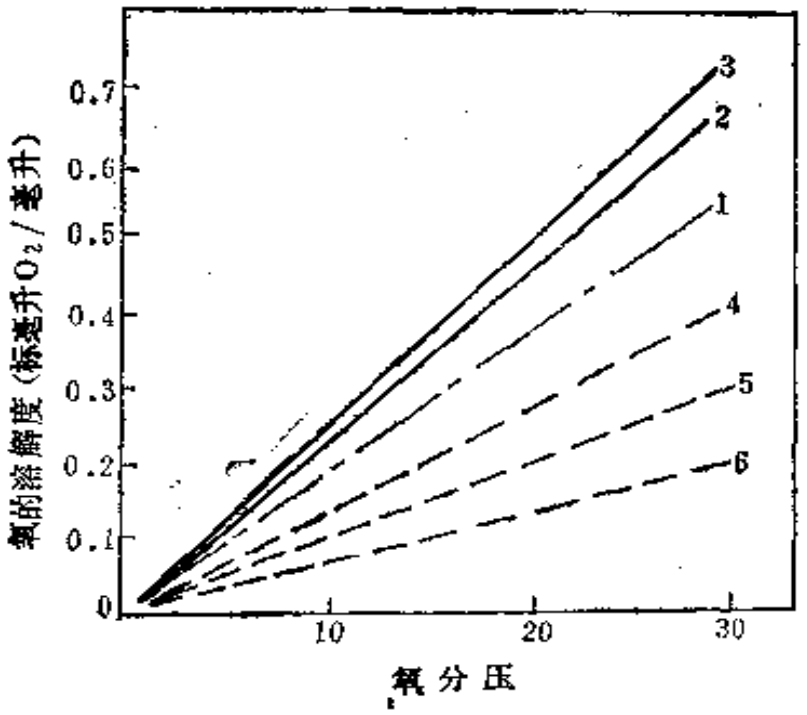


图 2.26　130°C时氧分压与氧溶解度的关系

1—蒸馏水；2、3—含NH_3分别为38克/升、83克/升；4、5、6—含$(NH_4)_2SO_4$为100克/升、200克/升、300克/升

增加氨的浓度可以加速镍的溶解。

提高浸出时的作业温度无疑可以提高氧化速度，但浸出温度的选择常受工艺条件的限制。如热压氧酸浸硫化矿时，有时当温度高于120℃时，熔化的元素硫可包裹硫化矿粒，妨碍硫化物的进一步溶解，故此时作业温度高于110～115℃是有害的。浸出温度不仅影响溶解速度，而且影响水解沉淀物的形态。浸出矿浆的酸度随浸出温度的升高而增大，提高酸度可获得较易澄清过滤的$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$沉淀。通常浸出低硫物料（如多金属冰铜）时，采用175～200℃，处理高硫物料（如矿物原料）时，采用110～115℃。氧化氨浸的作业温度一般为70～80℃，因此时反应速度已相当高，而且当温度进一步提高时，氨的蒸气压急剧增大。

提高物料的磨矿细度可以增加相界面积，可使目的组分更好地暴露，但会增加矿浆粘度而不利于扩散。一般物料的磨矿粒度为80～90%－200目。

热压氧浸既可处理含属硫化矿，也可处理含黄铁矿的氧化矿。可在酸介质中进行，也可在氨溶液中进行。现略举数例如下：

1．热压氧酸浸

1）浸出硫化矿，如闪锌矿：

$$ZnS + 2H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 = ZnSO_4 + H_2O + S$$

在110℃、P_{O_2}为137293.1帕（1.4大气压）、粒度为325目条件下浸出2～4小时，锌的浸出率可达99%。当原料中铁含量高时仍可得到高的浸出率。浸液送去电积可得电解锌，废电解液可返回浸出作业。这一方法可用于处理其它硫化矿，如：

$$CuFeS_2 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$$
$$= CuSO_4 + Fe(OH)_3 + 2S$$

浸出条件为：110～120℃，P_{O_2}＝1372931～3432327.5帕（14～35大气压），粒度小于325目。此外，还可浸出硫化钴矿，方铅矿，铜锌硫化矿，镍锍等。

热压浸出镍锍时可使铜镍均转入溶液，然后采用高压氢还原的方法沉析铜和镍，贵金属留在浸渣中，可从浸渣中进一步回收贵金属。

2）无酸浸出含黄铁矿的氧化矿：黄铁矿的氧化反应为：

$$FeS_2 + 3\frac{1}{2}O_2 + H_2O = FeSO_4 + H_2SO_4$$

$$2FeSO_4 + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

硫酸铁在高温下迅速水解为氧化铁并析出酸：

$$2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+$$

析出的酸可用于浸出其他氧化矿。

浸出软锰矿的反应为：

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

在软锰矿的浸出中，黄铁矿的作用是析出酸和提供浸出所需的亚铁离子。

3）从黄铁矿中回收元素硫：黄铁矿精矿主要用于制造硫酸，长期来人们期望能从黄铁矿中回收元素硫，以降低运输费用，因元素硫易储存和运输，其重量仅为二氧化硫的二分之一，为硫酸的三分之一，在需要时可很方便地转变为二氧化硫和硫酸。热压氧浸硫化铁的反应为：

$$2FeS + 1\frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 2S^\circ$$

将黄铁矿热分解所得的硫化铁或磁黄铁矿在pH为1的稀酸中制浆，在110℃，P_{O_2}=980665帕（10大气压）下浸出4小时即可。所得的氧化铁含铁量高，可作为炼铁原料。

4）处理复杂硫化矿：如从硫化矿中分离铅和锌，浸出时生成可溶性硫酸锌和不溶性硫酸铅，锌进入溶液中，铅留在浸渣中：

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

$$PbS + 2O_2 = PbSO_4$$

低温热压氧酸浸硫化矿时，有的可得到元素硫，可用浮选法或筛选法从浸渣中回收元素硫。筛选法是在浸出终了时，先打开压煮器的排气孔以除去溶解氧，然后升温至138～150℃并持续5分钟，元素硫在此温度下熔化并生成0.1～1.0厘米的圆形颗粒，然后将含硫粒和浸渣的料浆冷却过筛，硫粒留于筛上，浸渣通过筛网。收集筛上的硫粒，重新熔化，趁热过滤即可得到纯硫。

热压氧酸浸硫化矿时，只要物料中含有硫化铁，浸出过程中必然会析出酸，造成设备腐蚀问题。为了克服这一缺点，可在氨液中进行热压氧浸。

2．热压氧氨浸

在氨液中热压氧浸硫化物的反应为：

$$MS + ZNH_3 + 2O_2 = [M(NH_3)_2]^{2+} + SO_4^{2-}$$

而硫化铁则转变为氧化铁而进入渣中：

$$FeS_2 + 7\frac{1}{2}O_2 + 8NH_3 + (4+m)H_2O$$

$$= Fe_2O_3 \cdot mH_2O + 4(NH_4)_2SO_4$$

硫化物中的硫经$S^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow (S_2O_3^{2-})_n \rightarrow SO_3 \cdot NH_2^- \rightarrow SO_4^{2-}$等过程氧化为硫酸根。试验表明，在120℃，$P_{O_2}$为980665帕(10大气压)，$NH_3$浓度为1$M$，$(NH_4)_2SO_4$为0.5$M$的条件下，硫化物的氧化顺序为：$Cu_2S > CuS > Cu_3FeS_4 > CuFeS_2 > PbS > FeS > FeS_2 > ZnS$。

热压氧氨浸时，关键是控制游离氨的浓度，否则，易生成不溶性的高氨络合物，如$Co(NH_3)_6^{2+}$。这一方法从1953年起已成功地用于处理Ni—Cu—Co硫化矿，浸出条件为：70～80℃，空气压力为441299.25～637432.25帕（4.5～6.5大气压），浸出20～24小时，最终获得镍粉、钴粉、硫化铜（CuS）和硫酸铵等产品。由于钴的浸出率较低，铂族金属分散于浸液和浸渣中，故热压氧氨浸适于处理钴含量小于3%和铂族金属含量较低的矿物原

料。此外，还可用于处理黄铜矿，方铅矿和铜锌矿等。

2.9 浸出工艺

本节着重讨论浸出方法，浸出流程和浸出设备等问题。

2.9.1 浸出方法

前已述及，依浸出试剂的运动方式可将浸出分为渗滤浸出和搅拌浸出两种。渗滤浸出又可细分为槽浸，堆浸和就地(地下)浸出三种，槽浸是将破碎后的矿物原料装入铺有假底的渗浸池或渗浸槽中，使浸出试剂渗滤通过固定物料层而完成浸出过程的浸出方法，此法适用于孔隙度较小的贫矿。堆浸适用于孔隙度较大的采出废石，表外矿或贫矿。堆浸是将采出的或经一定程度破碎后的上述矿石堆积于预先经过防渗透处理并开有沟渠的堆浸场上，采用流布或洒布等方法使浸出试剂均匀渗滤通过物料堆层，以完成目的组分的浸出过程。就地浸出是渗滤浸出地下矿体内的目的组分的浸出方法，目前该工艺只用于阶段崩落法开采的地下矿或井下开采完的采空区的残留矿，矿柱等所含目的组分的浸出。上述三种渗滤浸出方法的原理是相同的，只适用于某些特定的矿物原料，浸出时一般均采用间断操作的作业制度。

搅拌浸出是使浸出试剂与磨细的矿物原料在浸出搅拌槽中进行剧烈搅拌的条件下完成浸出过程的浸出方法，此法适用于各种矿物原料，可在常温常压进行浸出，也可在高温高压下完成浸出过程，可间断操作，也可连续操作。目前，化学选矿工艺中连续操作的常压浸出较常见。

2.9.2 浸出流程

依被浸物料和浸出试剂运动方向的差别可分为顺流浸出，错流浸出和逆流浸出三种流程。顺流浸出时，被浸物料和浸出试剂的流动方向相同(图2.27)，它可获得被浸组分含量较高的浸出液，浸出试剂耗量较低，但其浸出速度较小，需要较长的浸出时间。

错流浸出是被浸物料分别被几份新浸出试剂浸出，而每次浸出所得的浸出液均送后续作业处理的浸出流程(图2.28)。该浸出

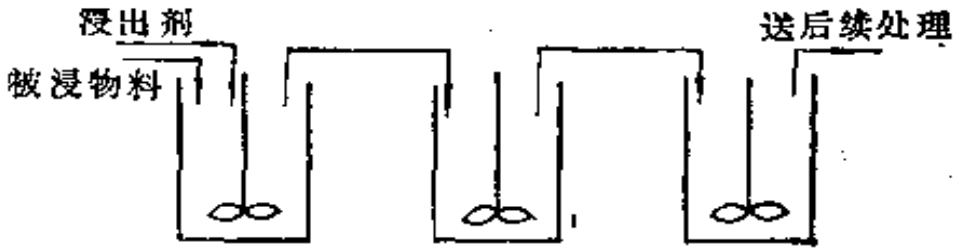


图 2.27　顺流浸出流程

方法的浸出速度较大，浸出率高，但浸出液体积大，浸液中浸出试剂的剩余浓度较高，因而试剂耗量大，浸液中被浸组分的含量较低。

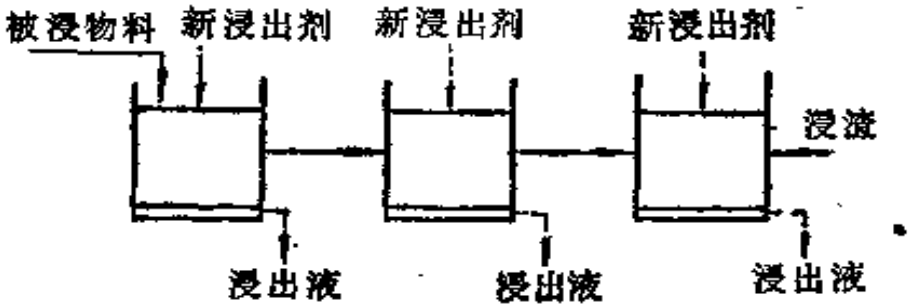


图 2.28　错流浸出流程

逆流浸出时，被浸物料与浸出试剂的运动方向相反，即经几次浸出而贫化后的物料与新浸出剂接触，而原始被浸物料则与浸出液接触（图2.29）。逆流浸出可得到被浸组分含量较高的浸出液，可较充分地利用浸液中的剩余试剂，浸出剂的耗量低，但其浸出速度较错流浸出低，从而需要较多的浸出级数。

渗滤槽浸可采用顺流、错流或逆流浸出流程，堆浸和就地渗滤浸出一般皆采用顺流循环浸出的流程。连续搅拌浸出一般采用顺流浸出流程，若要采用错流或逆流浸出，则各级之间均应增加固液分离作业。间断作业的搅拌浸出一般为顺流浸出，但也可采用错流或逆流浸出的流程，只是每次浸出后皆须进行固液分离，操作相当复杂，故生产上应用较少渗。滤浸出可直接得到澄清浸出液，而搅拌浸出后的矿浆须经固液分离后才能得到供后续处理的澄清浸出液或含少量矿粒的稀矿浆。

为了提高难浸物料的浸出率，降低浸出试剂耗量及为后续作业创造更有利的条件，可采用两段或多段浸出流程。多段浸出大

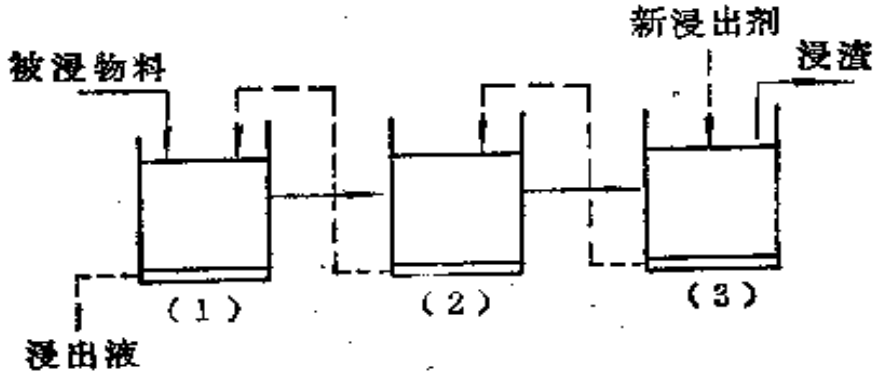


图 2.29　逆流渗滤浸出流程

致有下列类型：1）将难浸物料和易浸物料（或矿砂与矿泥）分别浸出，第一段浸出难浸物料，利用第一段浸出矿浆中的剩余浸出剂进行第二段易浸物料的浸出；2）第一段进行低酸浸出以浸出易浸物料，浸出矿浆固液分离后得的浸出液送后续作业处理，而浸渣制浆后再进行第二段高酸浸出以浸出难浸物料，高酸浸出后的矿浆经固液分离得到的浸出液返至第一段进行低酸浸出。这样可以充分利用第二段浸液中的剩余试剂，既降低了试剂耗量又提高了被浸组分的浸出率；3）用氧化剂（如高铁盐）浸出硫化矿时，为了适应后续电积作业的需要，可将第一段氧化浸出所得的浸出液送去进行第二段还原浸出，使氧化浸出液中的高价铁离子被还原为低价铁离子，还原浸出后得的浸液送去电积时可降低电积作业的电耗，还原浸出渣应返至第一段进行氧化浸出。这样既提高了浸出率、又可降低试剂耗量和可降低后续电积作业的电耗。

2.9.3　浸出设备与操作

渗滤浸出槽（池）的结构如图2.30所示，外壳可用碳钢、木料制成，也可用砖、石砌成，内衬防腐蚀层（瓷砖、塑料、环氧树脂等）。渗滤槽应能承压、不漏液、耐腐蚀，底部略向出液口倾斜并装有假底。当槽面积大时，底部可制成多坡倾斜式，以使槽内矿层厚度较均匀。装料前先铺假底，将浸液出口关住，然后用人工或机械方法将破碎后的矿石（粒度一般小于10毫米）均匀地装入槽内。装至规定的高度后，加入配好的浸矿剂至浸没物料，浸泡数小时或几昼夜后再放液。放液速度由试验决定。生产

中通常采用多个渗滤槽同时操作，以保持送后续处理的浸液浓度较稳定。有时为了加速硫化矿的氧化可采用休闲与晒矿的方法，即物料渗浸一定时间后，停止进液，放液后休闲一定时间并翻晒表层物料，以加速硫化矿物的氧化和破坏铁盐沉积物，此方法对提高渗滤速度和浸出率有一定的效果。渗滤槽浸的主要操作参数为浸出试剂浓度、放液速度、浸液中试剂剩余浓度和目的组分的浓度等。当浸液中试剂的剩余浓度高时可将其返回进行循环浸出。当浸液中目的组分含量降至一定值时，可认为浸出达到终点，可以排渣并重新装入新的物料。

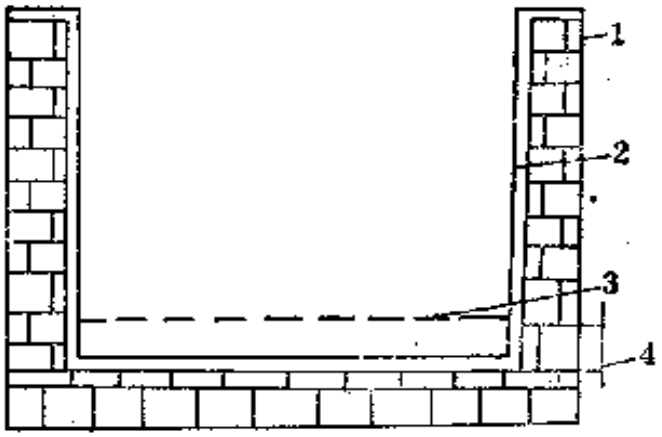


图 2.30 渗滤浸出槽

1—槽体；2—防酸层；3—假底；4—浸液出口

用于堆浸的堆浸场可位于山坡、山谷或平地上，地面平整后应进行防渗处理，如压紧并铺以防渗透防腐蚀层（如油毛毡沥青胶结物、耐酸水泥或塑料膜、板等），铺层除具有防渗防腐蚀性能外，还能承受矿堆的压力。为保护铺层，常在其上铺以细粒废石和0.5～2.0米厚的粗粒废石，然后用汽车、矿车将贫矿运至堆浸场，堆至一定高度后用推土机平整矿堆表面及边坡，使矿堆呈截锥形。有时为了减少边坡面积，可用木桩、木板、铁丝网及油毛毡等将矿堆围住，使矿堆呈截柱体。根据气候条件，矿堆高度、矿堆表面积、孔隙度、操作周期，矿物组成及粒度组成等因素决定布液方法。可用洒布、流布及垂直管法布液。洒布法是用不同材质的喷头或多孔塑料管将浸出试剂布于矿堆表面，它适用于孔

隙度较大的矿堆。流布法是用推土机或前端装载机在矿堆表面挖掘沟渠或浅塘、然后用灌溉法或浅塘法将浸出剂布于矿堆表面，它适用于孔隙度小的矿堆。垂直管法是沿一定距离的网格打孔，将多孔塑料管经套管插至钻孔底部，浸出剂由高位池经矿堆表面的沟渠流入塑料管内，此法可使浸出剂与空气均匀地分布于矿堆内。洒布法和垂直管法适于渗透能力大的矿堆。一般是采用联合法，以使浸出剂在矿堆内部和表面均匀分布。浸出液一般用泵循环，使其多次渗滤通过矿堆，以提高浸液中目的组分浓度和降低浸出试剂耗量。浸出终了可用电爬、推土机卸料，用矿车或汽车将其运至尾矿场。

就地浸出简称地浸，它是不经机械开采而在勘测好的采场地面上分区钻孔（分注入孔、回收孔等），然后将浸出剂由注入孔注入地下矿体中，浸出剂经裂隙渗滤通过矿体，使有用组分溶于其中，再由回收孔将浸出液抽至地面作进一步处理。因此，地浸可以省去建井、采矿、运输、破碎、磨矿及固液分离等工序，将浸出作业移至地下矿床中，尾矿可原地废弃，减少了环境污染，改善了劳动条件，成本低。但地浸对矿体的生成条件要求很严，要求矿体具有良好的渗透性，矿体上下左右周围有相应的不透水层，基岩稳定，地下水位低，这样才能避免浸出液的流失和利于浸出液的回收。由于浸出在地下进行，各种因素的控制和研究均受限制，且浸出时间长、浸出率低。当前，地浸主要用于从采空区中回收铜和铀，可在采空区的地表采用流布或洒布的方法使浸出剂渗滤流经矿体，也可在采空区的工作面或巷道内洒布或喷洒浸出剂。可用清水，酸液或含菌酸性水作浸出剂，使浸出剂流经残留矿体、矿柱、然后在适当区段设集液池以回收浸出液。

搅拌浸出设备有常压和热压两大类，常压搅拌浸出常用机械搅拌槽、压缩空气搅拌槽（塔）和流态化浸出塔等，热压浸出时常用各种类型的高压釜（压煮器）。

机械搅拌浸出槽的结构如图2.31所示，有单桨和多桨搅拌两种，机械搅拌器有桨叶式、旋桨式、锚式和涡轮式，浸出常用的

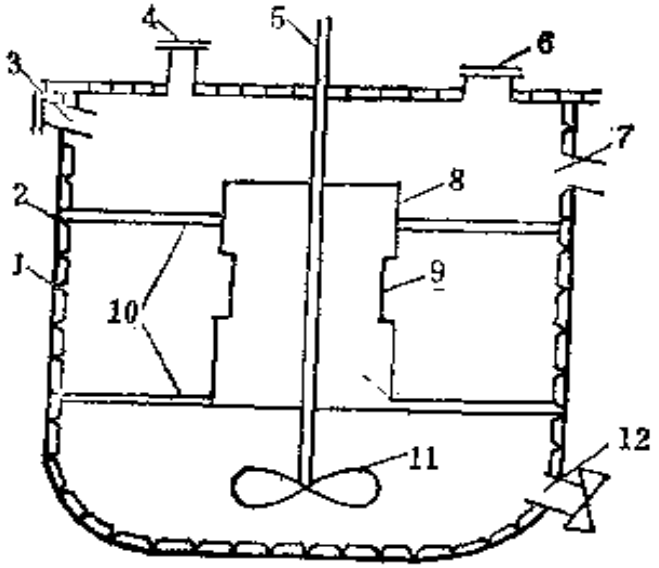


图 2.31 机械搅拌浸出槽

1—壳体；2—防酸层；3—进料口；4—排气孔；
5—主轴；6—人孔；7—溢流口；8—循环筒；
9—循环孔；10—支架；11—搅拌桨；12—排料口

为桨叶式或旋桨式搅拌器。桨叶式搅拌器有平板式、框式和锚式三种，其搅拌强度较弱、主要利用径向速度差使物料混和，轴向的搅拌弱。旋桨式搅拌器高速旋转时可产生轴向液流，加装循环筒可增强轴向搅拌作用。锚式和涡轮式搅拌器用于固体含量大、密度差大和粘度大的矿浆的搅拌，涡轮搅拌器还有吸气作用。搅拌槽的材质依浸出试剂而异。酸浸时，槽体可采用内衬橡胶、耐酸砖或塑料的碳钢槽，不锈钢槽或搪瓷槽。碱浸时，可用普通的碳钢槽。搅拌桨一般为碳钢衬胶、衬环氧玻璃钢或用不锈钢制成。槽体为圆柱体、槽底呈圆球形或平底，中间有循环筒，可用电加热、夹套加热或蒸气直接加热的方式控制浸出温度。搅拌槽的容积依处理量而异，常用于处理量较小的厂矿。

常见的压缩空气搅拌槽称为泊秋克槽（塔），其结构如图2.32所示，上部为高大的圆柱体，下部为锥体，中间有一中心循环筒，压缩空气管直通中心循环筒的下部。调节压缩空气压力和流量即可控制矿浆的搅拌强度。操作时，循环筒内的部分矿浆被提升至溢流槽而流入下一浸出槽。压缩空气搅拌槽常用于规模较大

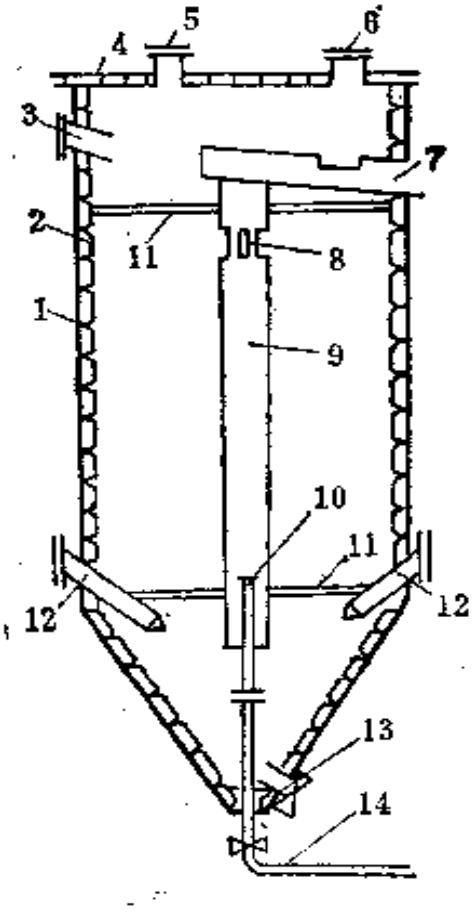


图 2.32 空气搅拌浸出塔

1—塔体；2—防酸层；3—进料口；4—塔盖；5—排气孔；6—人孔；7—溢流槽；8—循环孔；9—循环筒；10—空气花管；11—支架；12—蒸汽管；13—事故排浆管；14—空气管

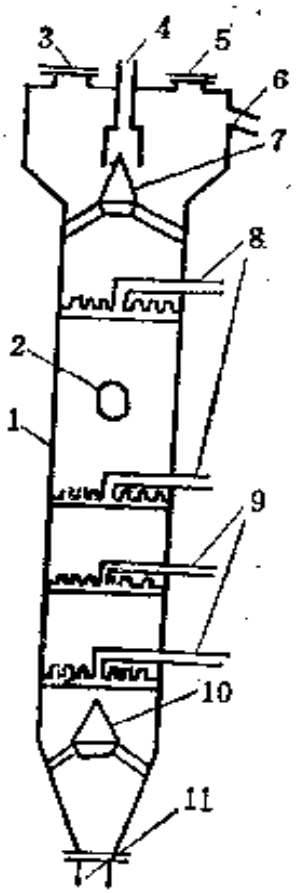


图 2.33 流态化逆流浸出塔

1—塔体；2—观视镜；3—排气孔；4—进料管；5—观察孔；6—溢流口；7—进料倒锥；8—硫酸分配管；9—洗涤水分配管；10—粗砂排料倒锥；11—粗砂排料口

的厂矿。

近十几年来，流态化技术有了很大的发展，流态化逆流浸出塔的结构如图2.33所示，塔的上部为浓密扩大室，中部为圆柱体，下部为圆锥体。塔顶有排气孔和观察孔。矿浆用泵送入，进料管上细下粗，出口处装有倒锥，以使矿浆稳定而均匀地沿着倒锥四周流向塔内。在塔的中段分上下两部分加入浸出剂进行浸出，在塔的下部分数段加入洗涤水进行逆流洗涤。洗涤后的粗砂经粗砂排料口排出，浸出矿浆由上部溢流口流出。操作时可用50～60℃的热水作洗涤水，以提高浸出矿浆的温度。浸出过程中要严格控

制进料、排料、洗水和浸出剂流量以及界面位置。一般是用调节排砂量的方法保持稳定的界面。界面位置偏高时可增大排砂量，反之则应适当减小排砂量，以保证浸出时间、分级效率和洗涤效率。流态化浸出得到的是除去粗砂后的浸出矿浆，减少了后续固液分离的处理量。

目前用于热压浸出的高压釜有立式和卧式两种，搅拌方式有机械搅拌、气流（蒸气或空气）搅拌和气流-机械混合搅拌三种。常用的哨式空气搅拌高压釜的结构如图2.34所示，矿浆自釜的下端进入，与压缩空气混合后经旋涡哨从喷嘴进入釜内，呈紊流状态在釜内上升，然后经出料管排出。采用与矿浆呈逆流的蒸气夹套加热或水冷却的方式使矿浆加热或冷却。釜内装有事故排料管。经高压釜浸出后的矿浆必须将压力降至常压后才能送下一工序处理。为了维持釜内的压力，常采用自蒸发器减压。自蒸发器的结构如图2.35所示，为了防止矿浆对自蒸发器底部的磨损，在排出口处装有堵头和衬板，操作时矿浆和高压空气从进料口进入自蒸发器，在器内高压喷出并膨胀，压力骤然降至常压，由此生成的蒸气吸收能量，降低了矿浆温度。气体夹带的液体经筛板进行一次分离后，再经分离器进一步进行气液分离。减压后的矿浆自底部排出，与液体分离后的气体从排气管排出，废气可用于预热矿浆。

卧式机械搅拌高压釜的结构如图2.36所示，釜内分四个室、室间有隔墙、隔墙上部中心有溢流堰，以保持各室液面有一定位差。矿浆进入第一室，依次通过其它三室，最后通过自动控制的气动薄膜调节阀减压后排出釜外，各室均有机械搅拌器，空气由位于搅拌器下部的鼓风分配支管送入各室。

浸出时一般均由数个槽(塔)组成系列，无论采用那种流程和设备，均需考虑浸出矿浆在塔内的停留时间和矿浆短路问题，在计算塔的容积和数目时应有一定的保险系数，以保证预期的浸出效果。

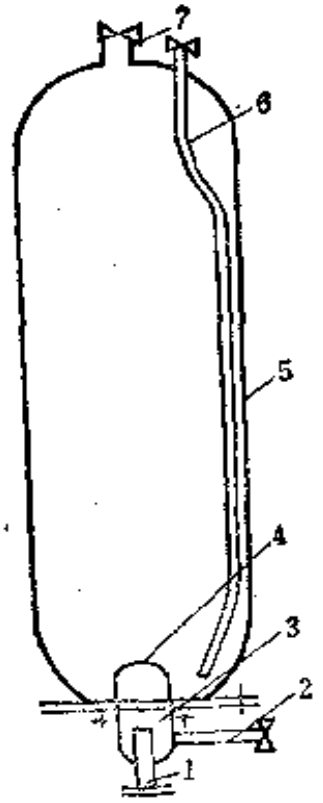


图 2.34　哨式加压釜

1—进料管；2—空气管；3—旋涡哨；4—喷嘴；5—釜筒体；6—事故排料管；7—出料管

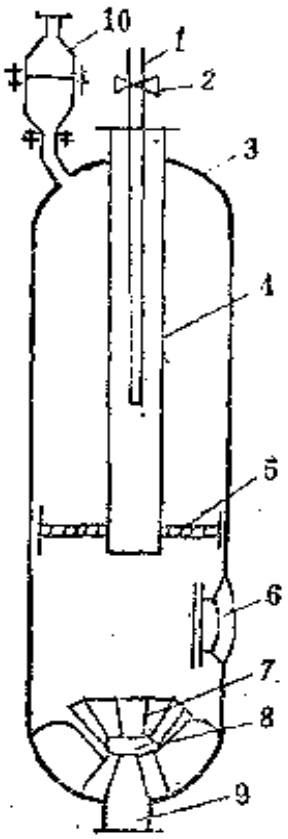


图 2.35　自蒸发器

1—进料管；2—调节阀；3—筒体；4—套管；5—筛孔板；6—人孔；7—衬板；8—塔头；9—出料口；10—分离器

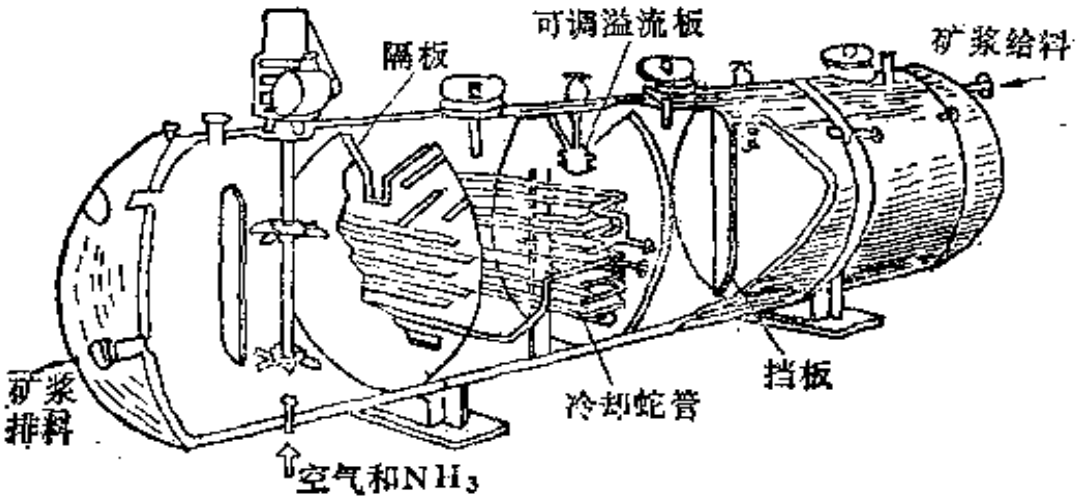


图 2.36　高压釜剖视图

3 固液分离

3.1 概述

化学选矿中，浸出前常有浓缩作业以保证浸出作业的矿浆浓度，浸出矿浆和化学沉淀悬浮液常需进行固液分离获得清液和固体产物以满足后续工艺的要求。我们统将这种固液两相分离的作业称为固液分离。

化学选矿中的悬浮液（矿浆）常具腐蚀性，固体颗粒一般较物理选矿中的矿粒细，且常含有某些胶体微粒。因此，化学选矿中的固液分离常较物理选矿产品的脱水困难。化学沉淀物常为晶体，有时为无定形产品，粒度更细，其固液分离就更困难些。化选中的固液分离不仅要求将固体和液体较彻底地分离，而且由于分离后的固体部分（滤饼或底流）不可避免地会夹带相当数量的溶液，这部分溶液中的金属组分浓度与给料中的液相金属组分浓度相同，为了提高金属回收率或产品品位，还应对固体部分进行洗涤。

浸出前的脱水一般采用浓缩法。浸出矿浆的固液分离，依据后续作业的要求，可采用沉降-倾析或过滤与分级两种方法。沉降-倾析与过滤是除去固体颗粒而得到供后续处理的澄清溶液（清液）。分级是除去粗砂而得到粒度和浓度合格的稀矿浆。无论是得到清液或稀矿浆，均要求对粗砂或底流进行较彻底的洗涤，所得洗水可送后续处理或返回浸出作业和洗涤作业。化学沉淀作业后的固液分离一般采用沉降-倾析和过滤的方法，洗涤可在过滤前进行，也可用滤饼再制浆的方法进行洗涤。洗涤作业是回收固体废弃溶液时，一般采用错流洗涤流程，以提高洗涤效率，若是为了回收溶液而废弃固体时，则需采用逆流洗涤流程，以保证较高的洗涤效率和洗液中有较高的目的组分含量。

依据固液分离过程的推动力，可将固液分离方法大致分为三

类：

1．重力沉降法：常用的设备有沉淀池，各种浓缩机、流态化塔和分级机等。沉淀池为间歇作业，其他设备均为连续沉降设备。除流态化塔和分级机得到供后续处理的稀矿浆外，其他设备均可获得清液。它们既可用于固液分离，也可用于沉渣的洗涤。

2．过滤法：它是利用过滤推动力藉过滤介质实现固液分离的方法，是最常用的获得清液的方法。常用的设备为各种类型的过滤机。

3．离心分离法：它是利用离心力使固体颗粒沉降和过滤的方法。常用设备有水力旋流器，离心沉降机和离心过滤机等。

化选中常用固液分离设备的材质依介质性质而异，一般中性和碱性介质可用碳钢和混凝土制作，酸性介质则要求采用耐腐蚀材料或进行防腐蚀处理，通常可用不锈钢，衬橡胶、衬塑料、衬环氧玻璃钢、衬瓷片或辉绿岩等。

3.2 重力沉降分离法

当悬浮液中的固体颗粒直径大于0.1微米时，此悬浮液不稳定，固体颗粒会受重力作用而沉降，而且固相和液相的密度相差愈大，固体颗粒愈粗，悬浮液的粘度愈小，固体颗粒的沉降速度则愈大。悬浮液的沉降过程如图3.1所示。悬浮液在沉降过程中

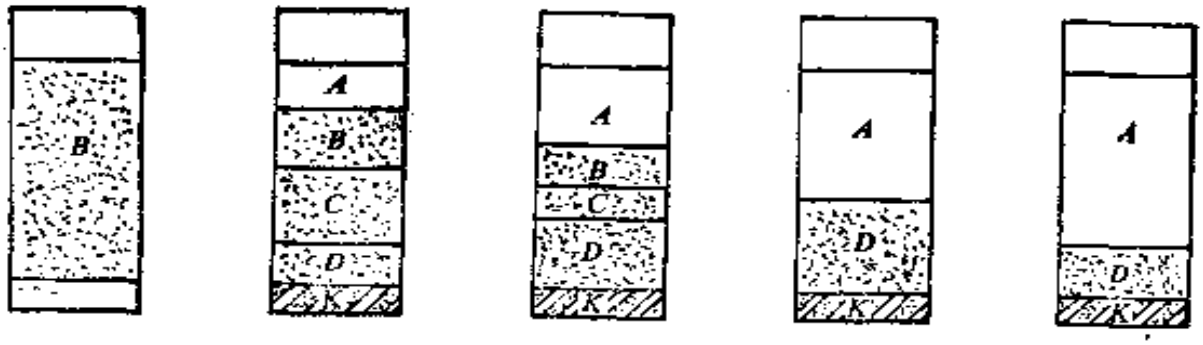


图 3.1 悬浮液沉降过程的分区现象

A—澄清区；B—沉降区；C—过渡区；D—压缩区；K—粗粒区

会出现分区现象，各区的高度随时间而变，A、D区的高度不断增加，B、C区的高度不断缩小，最后只有A、D、K区，几乎

全部固体颗粒皆进入D、K区，而A区仅含极少量的微细颗粒，此时称为沉降的临界点。连续操作的浓缩机中的颗粒沉降也大致存在上述各区，但操作稳定后，各区高度保持不变。

固体颗粒的沉降速度一般由沉降试验决定。若达到临界点时的澄清区高度为H（米），相应的澄清时间为t（小时），则沉降速度U为：

$$V=\frac{24H}{t}\ （米/日）$$

若无试验数据，可按下列公式计算：

1．自由沉降：

$$V_0=545\left(\frac{\delta_T-\delta_{水}}{\delta_{水}}\right)d^2\quad （毫米/秒）$$

式中 V_0——固体颗粒自由沉降速度（毫米/秒）；

δ_T、$\delta_{水}$——固体和液体密度（克/厘米^3）；

d——溢流中允许的最大颗粒直径（毫米）。

2．干涉沉降：

$$V_{CT}=V_0(1-\varphi^{2/3})(1-\varphi)(1-2.5\varphi)\ （毫米/秒）$$

式中 V_{CT}——固体颗粒干涉沉降速度（毫米/秒）；

φ——在沉降区矿浆中固体所占体积分数，

$$\varphi=\frac{\delta_{水}}{R\delta_T+\delta_{水}}；$$

R——矿浆液固比。

工业上的重力沉降操作一般分浓缩澄清和分级两大类。浓缩澄清的目的是使悬浮液增稠或从比较稀的悬浮液中除去少量悬浮物。分级的目的是除去粗砂而得到含细颗粒的悬浮液。这两类操作所用设备分别称为浓缩澄清设备和沉降分级设备、现分述如下：

一、浓缩澄清设备

沉淀池：一般为方形或圆形（槽），其材质依介质而定，可用于悬浮液的澄清和沉渣的洗涤。沉淀所得沉渣或清液和第一次

洗液常为沉淀池的产物，而其他各次洗液一般返至下次洗涤作业，以增加洗液中的金属浓度和减少洗水体积。生产中常将化学沉淀的搅拌槽用作沉淀-浓缩-洗涤之用，化学沉淀物洗净后再送去过滤。

浓缩机：它是一连续沉降设备，其结构如图3.2所示。其上部为一圆柱体，中部有一进料筒，进料筒的插入深度因槽体大小和高度而异，但需插至沉降区。清液从上部溢流堰排出。浓缩后

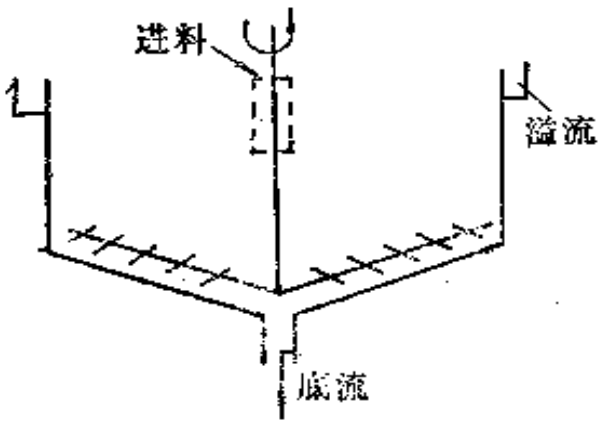


图 3.2 单层浓缩机

的底流由耙子耙至底部中央的排泥口排出。耙机由电机带动作缓慢旋转，可促使底流压缩而不引起扰动。浓缩机的特点是能连续生产，操作简单，易自动化，电能消耗少，但占地面积大。为了提高浓缩机的有效沉降面积，可在浓缩机中安装单层或多层平面倾斜板，变为带倾斜板的单层浓缩机。

按传动方式，浓缩机可分为中心传动、周边齿条传动和周边辊轮传动三种。中心传动浓缩机的直径一般小于15米（国内最大为30米）。周边齿条传动浓缩机的直径一般大于15米（国内最大为53米）。直径大于50米的浓缩机一般用周边辊轮传动。国内试制了直径为20米和30米的中心传动自提耙加倾斜板的浓缩机。

浓缩机可用于浸出矿浆的浓缩而得到微粒含量小于1克/升的清液，也可用于沉淀逆流洗涤及化学沉淀产品和尾矿的浓缩。

除单层浓缩机外，生产中还采用多层浓缩机。它相当于将几

个单层浓缩机重叠起来放置，一般为3～5层。用于浓缩的多层浓缩机的进料和出料是平行的（图3.3），各层由进料口分别进料，清液则沿每层最上部的溢流口流出。各层排料口处均设有泥封装置，随耙机的缓慢旋转，上层底流可顺利排至下一层，但下层的

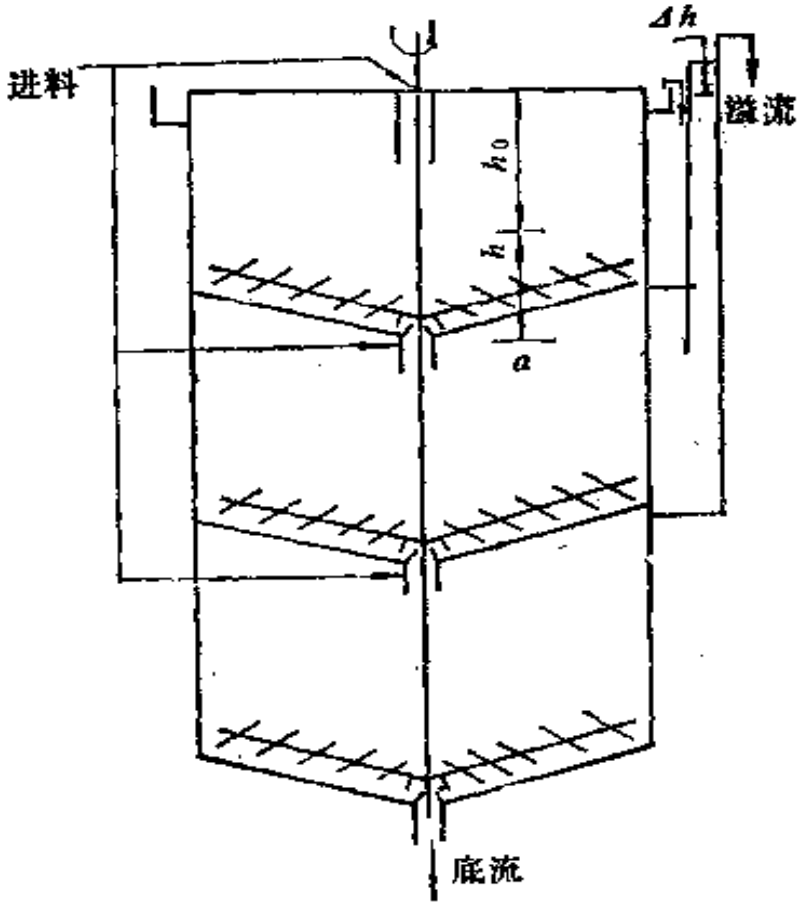


图 3.3　用于浓缩的多层浓缩机

清液则无法进入上一层。各层之间的悬浮液是相通的，可通过流体之间的静力学平衡来保持它们之间的相对稳定。如图 3.3 中第一层和第二层，在第二层a点之上只有密度为ρ_0的清液，而第一层下部为密度大得多的底流，若底流密度为ρ，高度为h，第一层清液高度为h_0，欲使第一层与第二层保持平衡，必须使第二层的溢流口高于第一层的液面，设其高出的高度为Δh，则其关系为：

$$h_0\rho_0 + h\rho = (h + h_0 + \Delta h)\rho_0$$

$$\Delta h = \frac{h(\rho - \rho_0)}{\rho_0}$$

多层浓缩机除用于浓缩外，也用于底流的逆流洗涤，此时欲洗底流由上部进料筒进入，洗水由最下层进料筒进入，各层的溢流依次返至上一层，溢流清液和底流相向流动（图3.4）。多层浓缩机占地面积小，基建费较低，但操作较单层浓缩机复杂。

倾斜板式浓缩箱：它是装有许多倾斜板的连续沉降设备，一般上部为平行六面体，内部装有一层或多层倾斜板，下部为一方

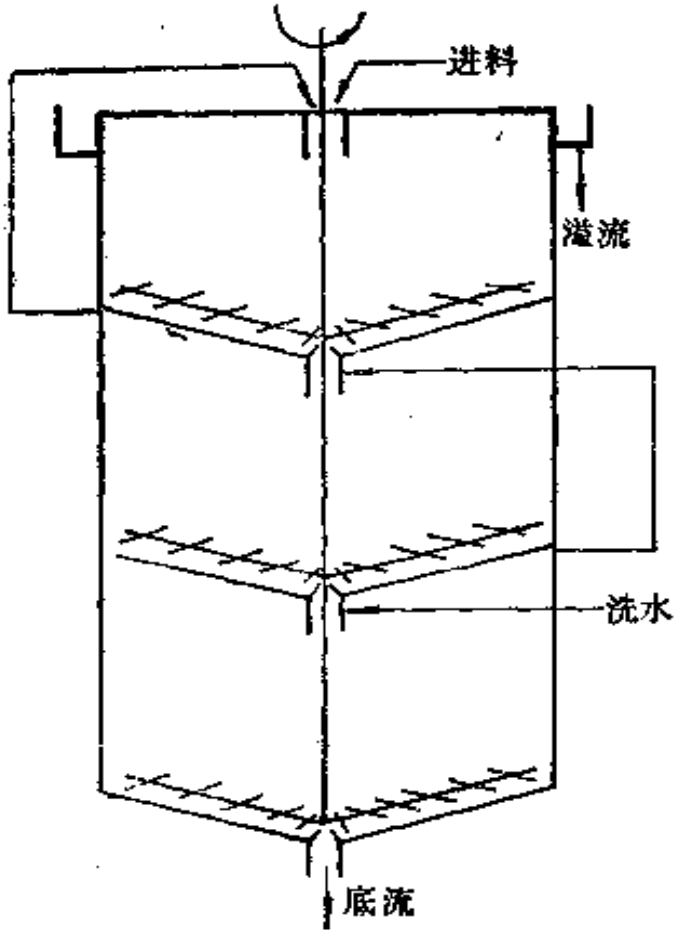


图 3.4　逆流洗涤用多层浓缩机

形锥斗，以收集浓泥。倾斜板的作用是增大有效沉降面积，缩短沉降距离，加速固体颗粒沉降，并使沉渣沿板的斜坡下滑至下部，以提高设备的处理能力。浓缩箱结构简单，无传动部件，处理量大，效率高，易于制造，但其容量较小，对进料浓度的变化较敏感，底流易堵，倾斜板上易结疤，常需清洗。

按进料方式，倾斜浓缩箱可分为从倾斜板下部向上流入的上流式，从倾斜板横侧平行流入的平流式，从倾斜板正面流入的前

流式和从倾斜板上部进料的下流式等几种。生产中应用以上流式为主。箱内装有上下两排倾斜板，上排板较长为浓缩板，下排板较短为稳定板，矿浆从两板间的间隙给入，溢流沿倾斜板内面上升至溢流堰排出，沉渣沿倾斜板沉降下滑，经稳定板进入底部漏斗，从底部排泥管排出。矿浆应尽可能均匀地给至倾斜板的整个宽度上，以免产生旋涡。倾斜板应平整光滑，一般可用薄钢板、玻璃板、塑料板、环氧玻璃钢和木板等制作。用试验确定其适宜的倾角，以保证沉渣自动下滑，倾角一般为50～60°，板间距为15～40毫米，稳定板和浓缩板的长度之比相当于底流量与溢流量之比，上下两排板间的间隙高度约为板数乘距离的八分之一。

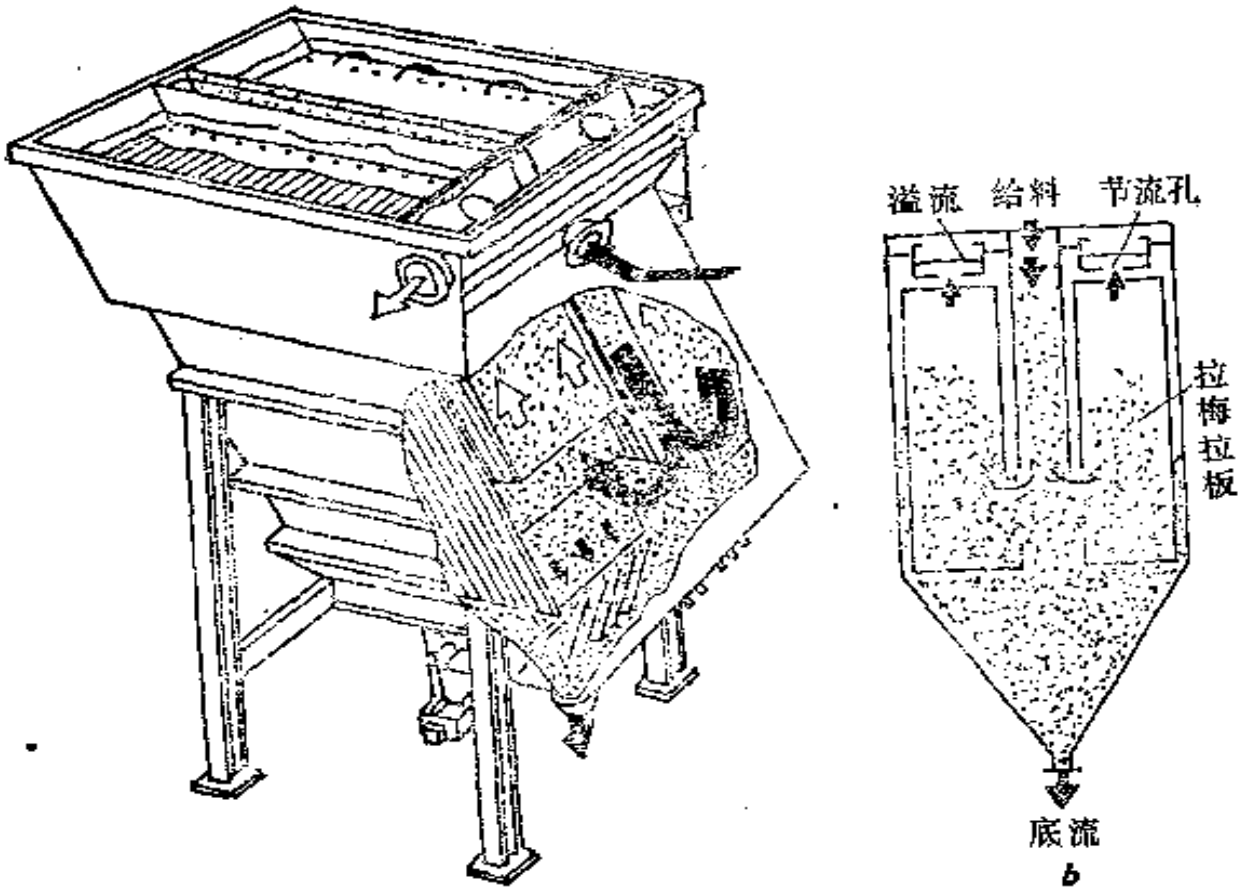


图 3.5　为瑞典SALA公司制造“拉梅拉”分离器及其结构

a—结构图；*b*—剖视图

倾斜板浓缩箱用于浸出前和浸出后矿浆的浓缩分级。

层状浓缩机：又称拉梅拉（Lamella）浓缩机，是一种改进的浓缩箱，其结构如图3.5所示，它有二组倾斜板，从中间给矿槽进浆，给矿槽的下部出口高度可以调节。矿浆从给矿槽下部开口进入后沿板上升，最后由溢流口流出，固体沉积在板上、下滑至锥形漏斗排出。因此，以给矿槽的下部开口为分界线在浓缩箱中分为澄清区和浓缩区，调节给矿槽出口高度即可调节这二个区的界面。第二个特点是倾斜板的上端是封闭的，每一槽仅有一个直径为13～25毫米的节流孔，强制排出溢流，进水面较出水面高50～100毫米。强制排溢流保证给矿水的均匀分布和使澄清水在倾斜板上部均匀汇集，使给矿均匀，防止局部过负荷而使溢流跑浑。第三个特点是在排矿漏斗处装有振动器，振动由外部振动马达传到漏斗钢板上的定位孔，马达与定位孔间用振轴相连，通过定位孔上的柔性橡胶密封圈传递振动，目的是振动矿浆而不是振动槽子。振动为低频低幅（60赫兹、约0.2毫米），它可促使矿泥浓

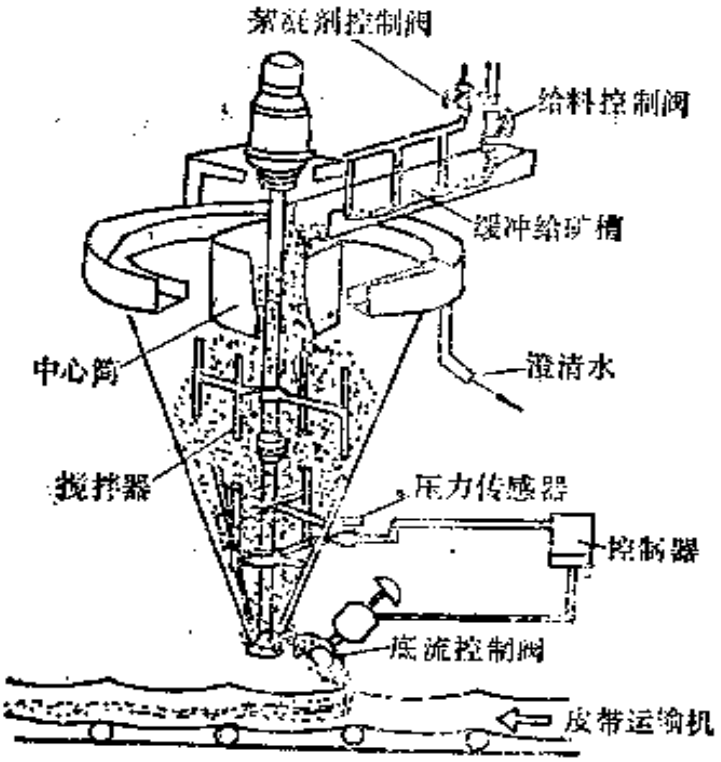


图 3.6　标准4米深锥浓缩机

缩，压缩和破坏矿泥的假塑性，使底流易于排出和获得较浓的产品。典型层状浓缩机的倾斜板宽0.6米，长3米，两板间距50毫米，倾角45～55°，成组配置，架在机壳上，可单独抽出或放入，通常一套组板有30～50块，可用聚氯乙烯硬塑料板、玻璃钢或衬胶低碳钢制作。

深锥浓缩机：其结构如图3.6所示，其特点是有很尖的锥角，有很高的静压力，可产出半固体的塑性浓缩产品，可直接用皮带运输。第二个特点是锥中装有缓慢旋转的搅拌器（2次/分），一般添加絮凝剂（200克/吨）使产生过絮凝，缓慢搅拌既保证絮凝剂溶液的完全分散，又可避免絮团受到破坏。第三个特点是用风动阀门控制底流的排出，由装在锥尖壁上的压力传感器发出的信号打开阀门。深锥浓缩机为英国专利，国内选煤厂已应用，可用于尾矿和浸出矿浆的浓缩。

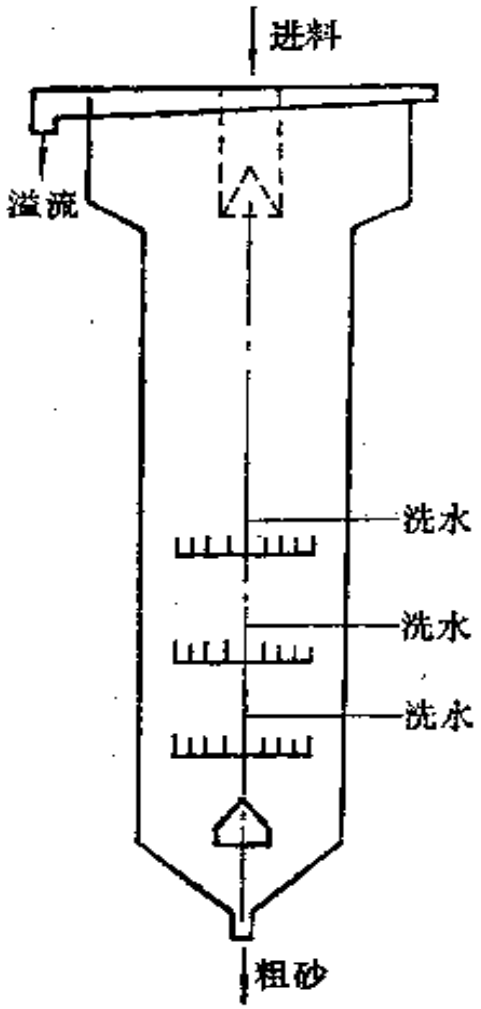


图 3.7　流态化洗涤塔

二、浓缩分级设备

流态化塔：生产中常用流态化塔进行逆流浸出和处理浸出矿浆，以除去粗砂和进行粗砂洗涤。它是利用固体颗粒和液体在垂直系统中逆流相对运动的广义流态化理论，以达到无级连续逆流洗涤和固液分离的目的。其结构如图3.7所示。一般由扩大室、塔身和锥底三部分组成。扩大室中央有一进料筒，使矿浆均匀平稳地进入扩大室。扩大室又称浓缩分级段，起布料和分级作用。在塔身的中下部分几处设布水喷头，用

列管式多点布水法使洗涤水均匀地分布于塔截面上。在锥底的上部有一倒锥，以使粗砂均匀地向下移动，防止中间下料快四周下料慢的现象。扩大室顶部设有周边式溢流堰，以保证溢流均匀地排出。

矿浆均匀平稳地进入扩大室后，在上升洗水的作用下，矿浆中的大部分液体和细矿粒随同洗水从溢流堰排出，粗砂则经扩大室向下沉降，均匀地进入塔身。自上而下沉降的粗砂夹带部分细砂和原液与自下而上的洗水逆流接触，形成上稀下浓的流态床。稀流态床又称稀相段，浓流态床又称浓相段，在两流态床之间有一明显的界面。洗涤水一般由浓相段给入，给入的洗水一部分自下而上流动，与自上而下沉降的粗砂呈逆流接触，这部分洗水为有效洗水；另一部分洗水则随粗砂一起沉降进入压缩段，这部分洗水为无效洗水。进入压缩段的粗砂不处于流化状态，由于压缩作用使粗砂增浓，呈移动床状态下降，最后由塔底排出。

整个分级洗涤过程是连续的，扩大室主要起分级布料作用，稀相段主要起布料作用，浓相段有一定的洗涤作用。由于稀浓相的孔隙率不同，稀浓相间的界面有一定的逆止作用，它只允许固体向下沉降，液体向上流动，而不允许固体和液体在稀浓两相间返混。

流态化分级洗涤一般用于浸出矿浆的分级洗涤，以得到细粒矿砂浓度较小的矿浆和液相金属浓度小的粗砂。流态化塔也可用作浸出设备，此时中部洗水改为浸出试剂，下部仍加洗涤水，底部排出的仍是液相金属浓度可达废弃标准的粗砂，溢流即为含有用组分的稀矿浆。

流态化分级洗涤的主要影响因素有进料方式、溢流方式、洗水用量、布水方式和界面位置等，操作时一般是大致固定进料量和洗水流量，用调节控制排砂量的方法来保持界面的稳定，使粗砂通过界面时得到良好的洗涤。

机械分级机：机械分级机有耙式、浮槽式和螺旋式等类型，化学选矿中常用螺旋分级机，它可用于磨矿作业的预先分级和检

查分级，也常用于洗矿中的脱水脱泥和浸出矿浆的分级及机砂洗涤作业。它具有构造简单、操作方便可靠，停车时不需清砂，物料自流、返砂水分含量小等优点。据构造，螺旋分级机分为高堰式，低堰式和沉没式三种，低堰式现不生产了。高堰式螺旋分级机的特点是溢流堰高于螺旋下轴承但低于溢流端螺旋的上缘，它适于分级大于0.15毫米的产品。沉没式螺旋分级机的特点是溢流端的整个螺旋沉没于沉降区中，溢流端沉降区的液面高于溢流端的螺旋上缘，沉降区的面积和深度较高堰式大，它适于分级小于0.15毫米的产品。螺旋分级机用于浸出矿浆的分级和粗砂洗涤时，常采用逆流流程，只获得适于下步处理的矿浆和可以废弃的粗砂。

3.3 过滤分离法

过滤是一种在过滤推动力作用下，靠一种多孔过滤介质将悬浮液中的固体颗粒截留而让液体通过的固液分离过程。与重力沉降法比较，过滤作业不仅固液分离速度快，而且分离较彻底，可得到液体含量较小的滤饼和清液。因此，过滤是普遍而有效的固液分离方法。通常将送去过滤的悬浮液称为滤浆，将截留固体颗粒的多孔介质称为过滤介质，将截留于过滤介质上的沉积物层称为滤饼或滤渣，将透过滤饼和过滤介质的澄清溶液称为滤液。依据滤浆性质和固体颗粒的大小，可采用不同的过滤介质。滤浆通过过滤介质时，固体颗粒被截留而形成沉积物层，过滤初期滤液常呈浑浊状，需将其返回过滤，形成沉积物层后，过滤即可有效地进行。过滤过程中。滤饼厚度不断增加，滤饼对流体的阻力也不断增加，过滤速率则不断减小。因此，过滤介质对流体的阻力常小于滤饼的阻力，过滤速率主要决定于滤饼厚度及其特性（主要是滤饼的孔隙率）。滤饼孔隙率与固体颗粒的形状、粒度分布、颗粒表面粗糙度和颗粒的充填方式等因素有关。根据滤饼特性，可分为可压缩滤饼和不可压缩滤饼。不可压缩滤饼主要由矿粒和晶形沉淀物构成，流体阻力受滤饼两侧压强差和颗粒沉积速率的

影响小。可压缩滤饼由无定形沉淀物构成，其流体阻力随滤饼两侧压强差和物料沉积速率的增加而增加。

过滤介质常是滤饼的支承物，而滤饼层才起真正的过滤作用。过滤介质应有足够的机械强度，能耐腐蚀，化学稳定性好，对流体的阻力小。常用的过滤介质有以下三类：1）粒状介质；包括砾石、沙、玻璃渣、木炭和硅藻土等，此类介质颗粒坚硬，将其堆积成层后可处理固体含量较小的悬浮液；2）滤布介质：滤布可用金属丝和非金属丝织成，常用的金属材料有不锈钢、黄铜、蒙氏合金等，非金属材料有毛、棉、麻、尼龙、塑料、玻璃等。滤布材质的选择主要应考虑液体的腐蚀性、固体颗粒大小、工作温度及耐磨性等因素；3）多孔固体介质：常用的有多孔陶瓷、多孔玻璃、多孔金属、多孔塑料等，常制成板状或管状。此类介质孔径小，机械强度高，耐热性好，能耐酸碱盐及有机溶剂的腐蚀，它适用于含细颗粒物料的过滤。其缺点是微孔易堵，需定期进行再生（反吹或化学清洗）以保持其过滤性能。

过滤含胶体物质的悬浮液时，滤孔易堵，甚至使过滤无法进行。此时用某些颗粒均匀、性质坚硬且在一定压强下不变形的粒状物质（如硅藻土、活性炭、石棉、锯屑、纤维、炉渣等）作助滤剂，直接加入悬浮液中或预先涂在过滤介质表面上。助滤剂表面有吸附胶体的能力，可增加滤饼的孔隙率，防止胶体微粒堵滤孔。但助滤剂用量应适当，一般只用于滤液价值高而滤渣可废弃的固液分离作业。有时可用物理或化学方法从废弃滤饼中回收助滤剂，以返回重新使用。

使液体通过过滤介质的推动力为过滤介质及滤饼两侧的压强差。常见的过滤推动力有：1）滤浆液柱本身的压强差，一般不超过0.5公斤/厘米^2；2）在滤浆上部加压，压力常达5公斤/厘米^{2}以上；3）在过滤介质下部抽真空，两侧压强差常小于0.85公斤/厘米^2；4）利用离心力。

用于过滤的设备称为过滤机，种类较多，依操作方法有连续式和间歇式，依推动力可分为重力过滤机、加压过滤机、真空过

滤机和离心过滤机。此外还可依过滤介质进行分类。化学选矿工艺中常见的过滤机主要有以下几种：

砂滤池：为方形或圆形，底部有假底，假底上堆积一定厚度的砾石细砂作过滤介质，可为敞式或密封式。敞式是在常压下藉液柱压差使液体渗滤，密封式是上部加盖密封，可在加压下过滤，成为加压砂滤池。它适于过滤固体含量极少的悬浮液，以得到澄清液，固体沉渣可废弃。操作一定时间后，滤孔为滤渣所堵，可从底部送入洗水进行清洗。过滤酸液及盐溶液时，可用石英砂作过滤介质。过滤碱液时，可用细大理石或纯石灰石作过滤介质。过滤胶质液体可用骨炭、活性炭，焦炭、木屑等作过滤介质，它们兼有吸附剂的作用。

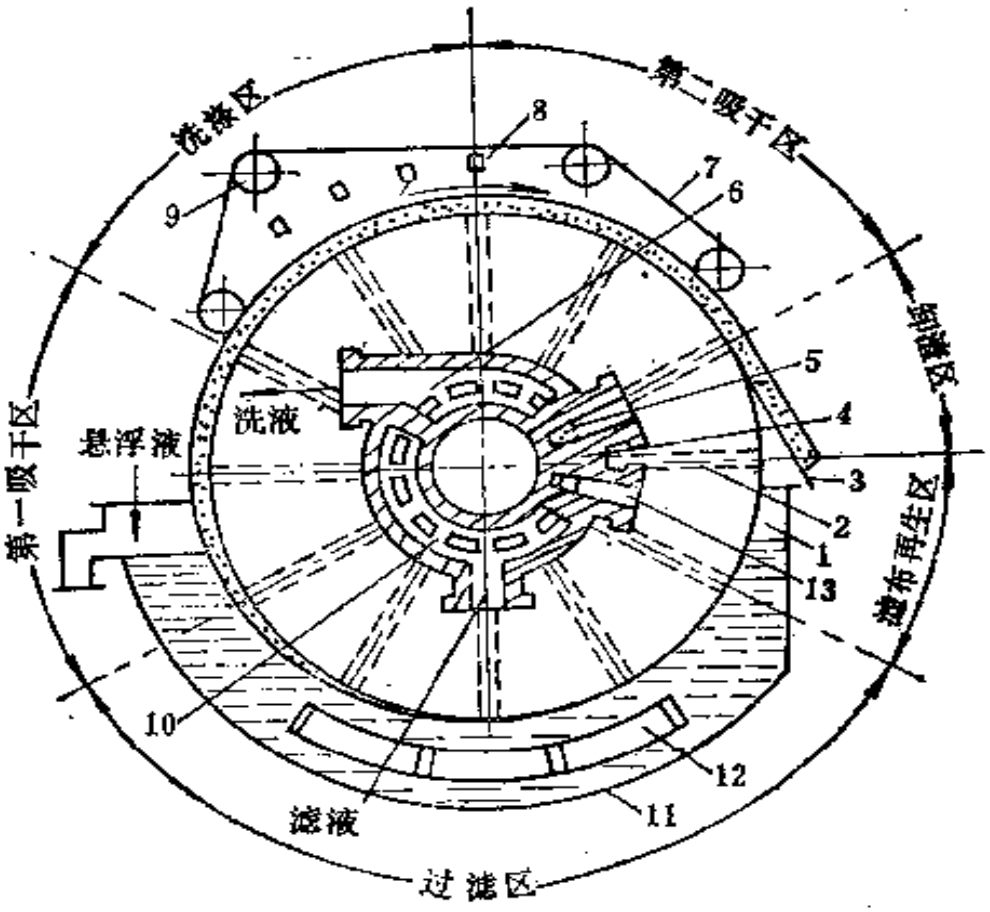


图 3.8　转筒真空过滤机操作简图

1—滤筒；2—吸管；3—刮刀；4—分配头；5、13—压缩空气管入口；6、10—减压管入口；7—无端带；8—喷液装置；9—换向辊；11—滤浆槽；12—搅拌机

吸滤器：为间歇操作的真空过滤设备，滤框可为方形或圆形槽，槽内有一假底，假底上再铺上滤布，将悬浮液加入后，溶液在真空抽吸下通过滤布，从而达到固液分离的目的。也可采用多孔陶瓷板作过滤介质。吸滤器结构简单，操作可靠，但间歇作业，需人工卸料，劳动强度较大，一般用于处理量小的过滤操作。

转筒真空过滤机：是一种连续生产和机械化程度高的真空过滤设备，其结构和操作简图如图3.8所示，主要由过滤转筒、滤浆槽、分配头等部件组成。过滤转筒由两端的轴承支承横卧在料浆槽内，料浆槽为半圆形槽，槽内装有往复摆动机构，以搅拌滤浆防止固体颗粒沉降。滤筒两端均有空心轴，一端安装转动机构，另一端是通过滤液和洗水，其末端装有分配头，它与真空系统和压缩空气系统相连。

滤筒分为互不相通的过滤室。滤筒表面为多孔滤板，其上再覆以滤布。每个过滤室有一条与分配头相通的管道，以造成真空和通入压缩空气，随转筒旋转，过滤室则成为减压或加压状态。转筒可分为几个区域：1）过滤区：转筒浸入滤浆槽中，过滤室处于减压态，滤液通过滤布进入过滤室，然后通过分配头的滤液排出管排出；2）第一吸干区：此区过滤室仍为减压态，将滤饼吸干；3）洗涤区：此区由喷液装置将洗水喷洒于滤饼上，过滤室为减压态，洗水吸入室内，通过分配头的洗液排出管排出；4）第二吸干区：过滤室仍为减压态，将剩余洗液吸干；5）卸渣区：此区过滤室为加压态，吹松滤饼并为刮刀剥落；6）滤布再生区：清洗滤布以重新过滤。为防止滤饼产生裂纹而减小真空度，在洗涤区和第二吸干区装置无端胶带，由于滤饼的摩擦作用使无端带沿换向辊的方向运动。

分配头的结构如图3.9所示，它由一个随转筒转动的转动圆盘和一个固定圆盘组成。转动盘上的孔与过滤室相通，固定盘上的孔隙与真空系统和压缩空气系统相连。当转动盘上的孔与减压管3相连时，过滤室成为减压态，滤液被吸走。当转盘上的孔与

减压管 2 相连时，过滤室仍为减压态，吸走洗涤水。当转盘转至与压缩空气管1、4相连时，过滤室为加压态，吹松滤饼、再生滤布。如此循环完成连续过滤操作。

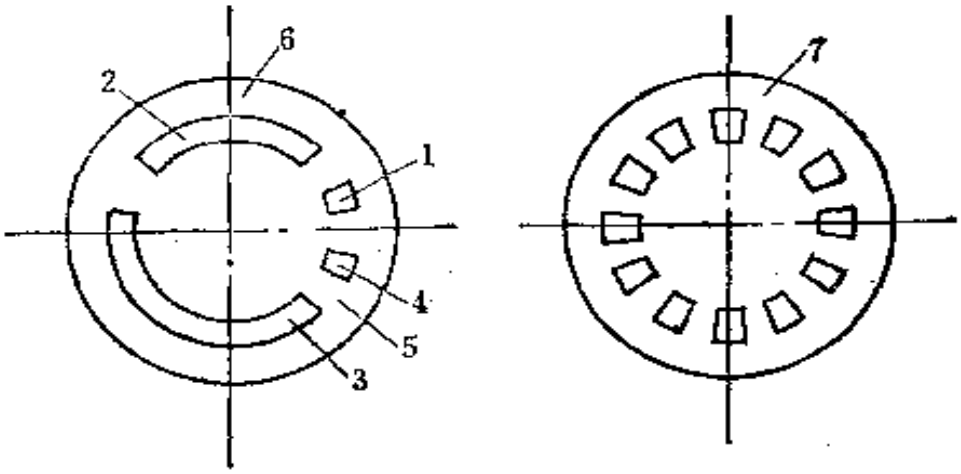


图 3.9 分配头的构造示意图

1、4—压缩空气管路入口；2、3—减压管路入口；5—不操作区；6—固定盘；7—转动盘

转筒真空过滤机适用于各种物料的过滤，但过滤温度应低于滤液沸点，否则真空将失去作用。滤饼厚度小于40毫米，胶质滤饼可小于5～10毫米。但滤饼厚度太小时，刮刀卸料易损坏滤布，此时可预先在转筒上缠绕绳索，变为绳索式真空过滤机，当绳索离开筒体向卸料辊运动时，滤饼随绳索离开滤布而脱落，此时不必用刮刀刮取滤饼，也可不用吹风。据过滤物料的性质，滤饼含水量常为10～30%。

转筒的转速一般为1～3转/分，转筒的面积常为5～50米^2，浸入滤浆的面积一般为总面积的30～40%。

当料浆中的固体颗粒较粗，且粗细不均时，可采用内滤式圆筒真空过滤机，此时粗粒先沉于滤布上形成滤饼，可防止滤孔堵塞现象。

转筒真空过滤机能连续操作，处理量大，调节转速可控制滤饼厚度，但其过滤面积较小，过滤推动力较小，滤饼水分含量较大，投资费较大。

水平圆盘真空过滤机：其结构如图3.10所示，主要由水平过

滤盘和分配盘等部件组成。水平过滤盘分为若干过滤室，每个过滤室有一管道与分配盘相通。过滤室上为平面过滤板，其上再复以滤布。分配盘由一个随平面过滤盘旋转的转动盘和一个与减压和压缩空气系统相连的固定盘组成。过滤盘由电机通过伞齿轮带动盘下的齿条作水平旋转运动。随盘的转动，过滤室周期地成为减压和加压态，以完成连续过滤操作。此类型过滤机的真空度为3.375～4.5帕（450～600毫米汞柱），适用于粗颗粒的重的悬浮液的过滤，如某些密度较大的化学结晶沉淀物的过滤。

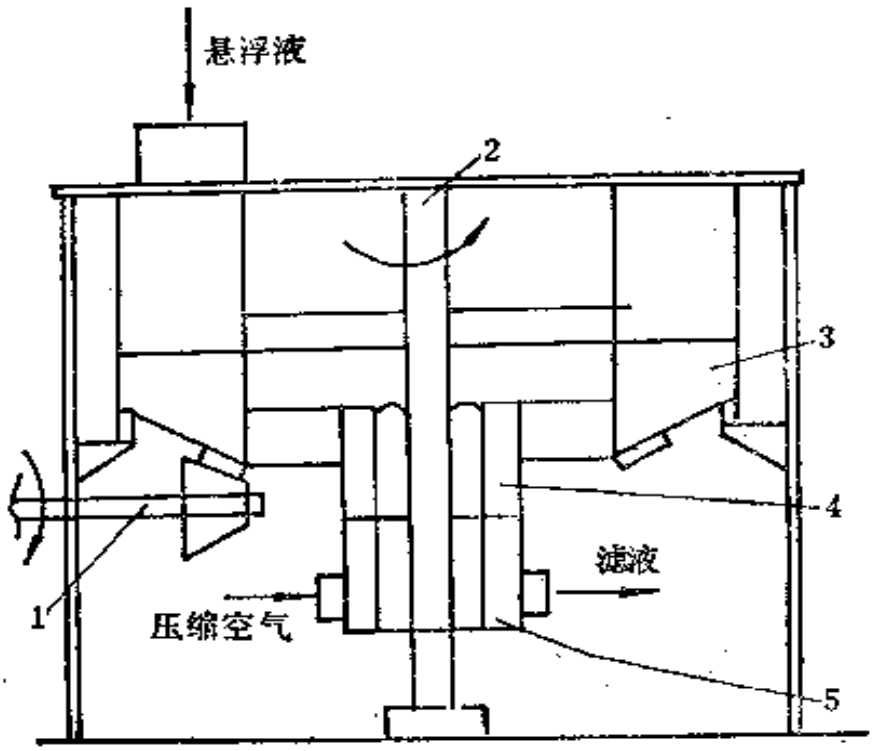


图 3.10　水平圆盘真空过滤机

1—传动横轴；2—竖轴；3—转盘；4—与过滤盘相连的转动盘；5—与减压和压缩空气相连的固定盘

水平带式真空过滤机：其结构如图3.11、图3.12所示。该机有一条无端的橡胶带，带上有许多横向排液沟，沟底从二边向中间倾斜，带的中间有纵向通孔，每排液沟一孔，用以收集和排出滤液。由传动轮张紧和液压传动装置带动，并带动多孔输送胶带上的尼龙滤布一起运动。带的上部工作部分沿空气垫移动，仅在

真空范围内紧贴不动的真空箱拖过。为避免磨损，在胶带下部垫一条窄的磨光的衬垫胶带。衬垫胶带与输送带一起运动，磨损后可很快更换。

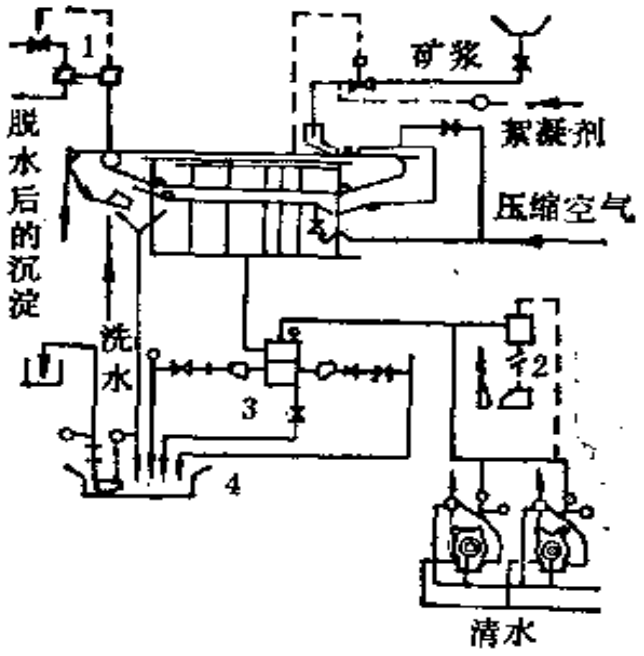


图 3.11　带式真空过滤机脱水原则工艺流程

1，2—相应的水力传动装置及闸门；3—真空箱；4—滤液筒

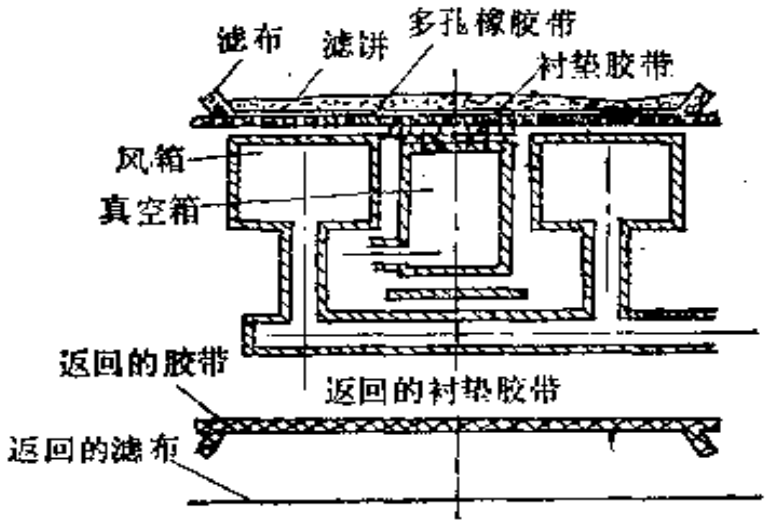
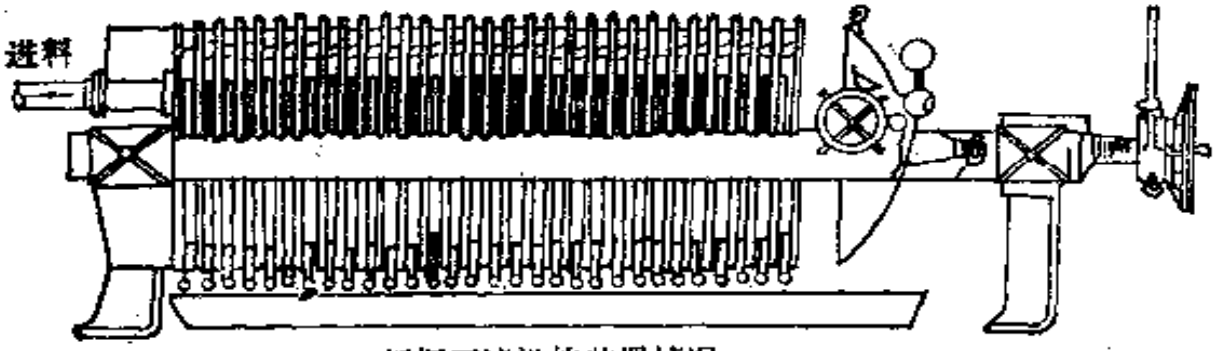


图 3.12　水平带式过滤机横向剖面示意图

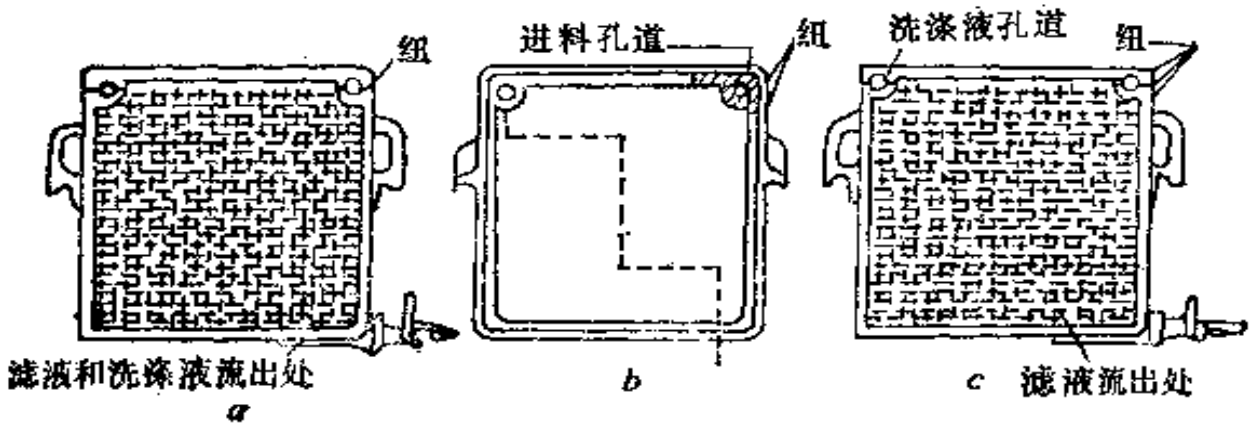
水平带式过滤机为上部给料，可均匀地沿带宽布料。空气垫的风压由低压风机供给。在带工作部分的下方沿纵向布置真空室，真空室几乎占据鼓轮轴线间的整个距离。真空系统用水力闸

门密封，可拉出或推进，以便于操作和检修。此机可有效地洗涤滤饼和可采用压辊、蒸气罩、预涂层的方法提高脱水能力。国外最大规格为宽4.3米，长33米，有效过滤面积为120米^2。

板框式压滤机：它是使用最广的间歇操作过滤机，其结构如图3.13所示，它由多个方形滤板和滤框交替排列组成。据生产能力，框的数目可为10～60个，装合时，滤板滤框交替排列，滤板和滤框间夹着滤布，然后转动机头使板框紧密接触，每个相邻二个滤板及其所夹的滤框组成一个独立的过滤室。所有的板框上部均有小孔，且位于同一轴线上，压紧后即形成一条通道，滤浆在压力作用下由此通道进入各滤框。滤液通过滤布沿滤板表面沟渠自下端小管排出，滤渣则留在框内形成滤饼（图3.14）。当滤框被滤渣充满后，放松机头，取出滤框，除去滤饼，洗涤滤框滤



A板框压滤机的装置情况



B板框压滤机的滤板与滤框

图 3.13 板框式压滤机的装置及滤板与滤框的构造情况

布，重新装合准备再一次过滤。

如果滤饼需洗涤，则滤板应有二种，一种有洗涤液进口的称为洗涤板，另一种是没有洗涤液进口的为非洗涤板，当滤渣充满滤框后，滤饼若需洗涤，将进料活门关闭，同时关闭洗涤板下的滤液排出活门，然后送入洗涤液，洗液由洗涤板进入，透过滤布和滤饼，沿对面滤板下流至排出口排出（图3.15）。洗涤时洗水需穿透滤饼的整个厚度，而过滤时滤液穿透的厚度大约只为其一半，且洗水需穿过二层滤布，而滤液只穿透一层滤布。因此，洗水所遇阻力约过滤终了时滤液所遇阻力的两倍。洗水所通过的过滤面积仅为滤液的一半。若洗涤时的压强与过滤终了时的过滤压强相同，则洗涤速率仅为最终过滤速率的四分之一。

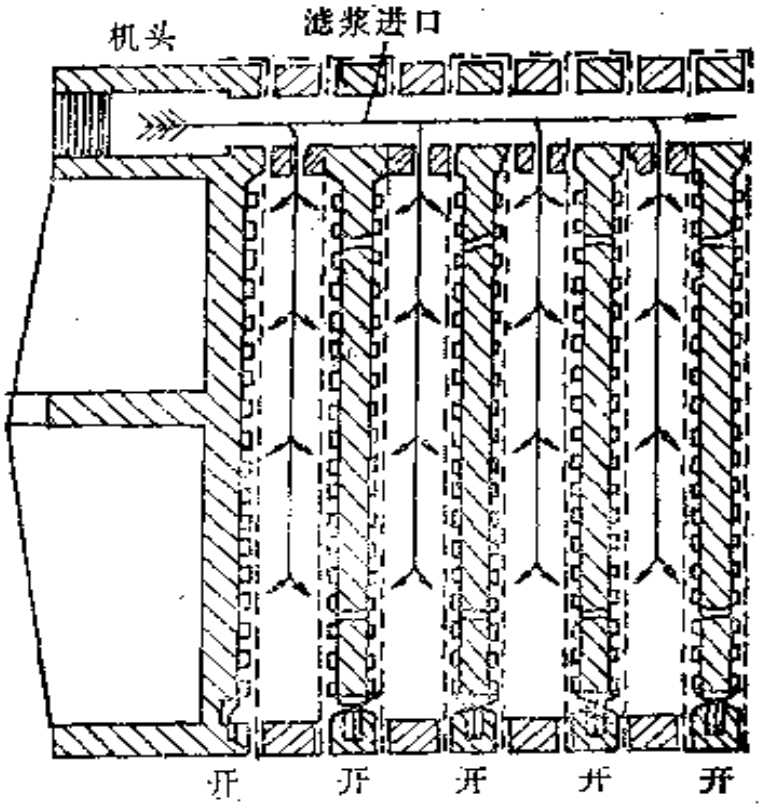


图 3.14　板框式压滤机过滤阶段操作简图

板框可用各种材质制造（如铸铁、铸钢、铝、铜、木材等），也可用塑料涂层，据悬浮液性质而定。滤框厚度常为20～75毫米。滤板较薄，视所受压力而定。板框为正方形，边长为0.1～2.0米，操作压强为3～5公斤/厘米^2（表压）。该机占地面积小，

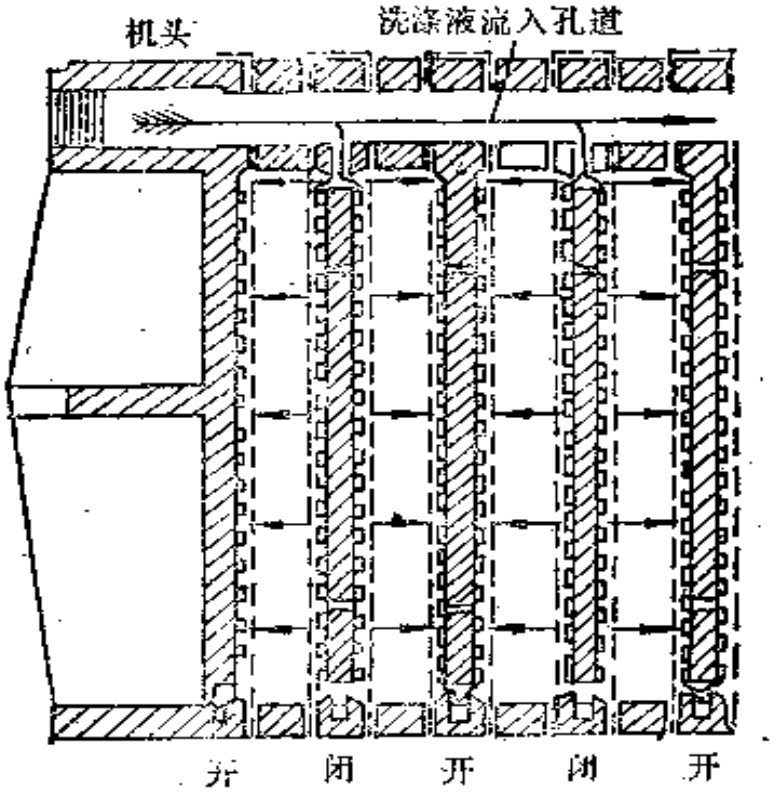


图 3.15　板框式压滤机洗涤阶段操作简图

过滤面积大（数十至1千平方米），过滤推动力大，设备构造简单，但笨重，间歇操作，大型机操作不便。

立式自动板框压滤机：其结构如图3.16所示。它有多层板框，由压紧机构带动，可互相压紧或一层一层拉开，环形滤布绕过各层板框。板框上装有卸料辊，在此处卸料并支持滤布。有一套驱动装置、张紧辊、调偏轮，清洗水管等带动滤布运动以及张紧滤布、调整跑偏和清洗滤布。有一套阀门系统控制给料、给高压水、吹压缩空气等。有一套控制系统控制板框的压紧、拉开、各阀门的开闭，滤布的运行和停止。过滤板框分上下两个腔，上面是滤液腔，铺有过滤板，上层板框滤饼排出的滤液透过滤布和滤板，从这个腔排出机外。下面是滤饼加压腔，内有隔膜，隔膜上面可充入高压水或压缩空气挤压滤饼，排出滤液。隔膜下面除给料口外，还有一个压缩空气入口，给入压缩空气吹干滤饼。压滤机周期性工作，每一工作周期约10分钟，包括压紧板框、充浆过滤（9公斤/厘米^{2}压力充浆）、隔膜加压（11公斤/厘米^2）、吹

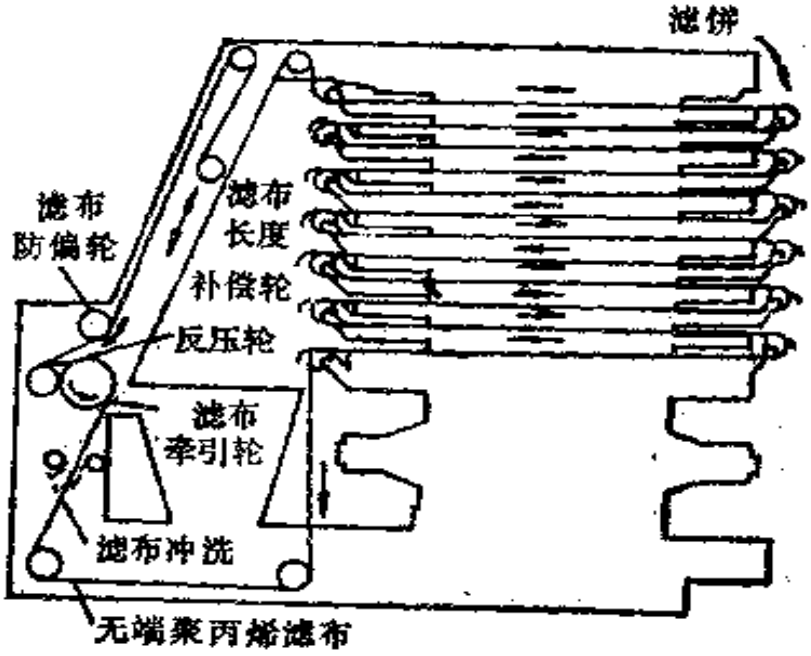


图 3.16　滤饼卸出原理

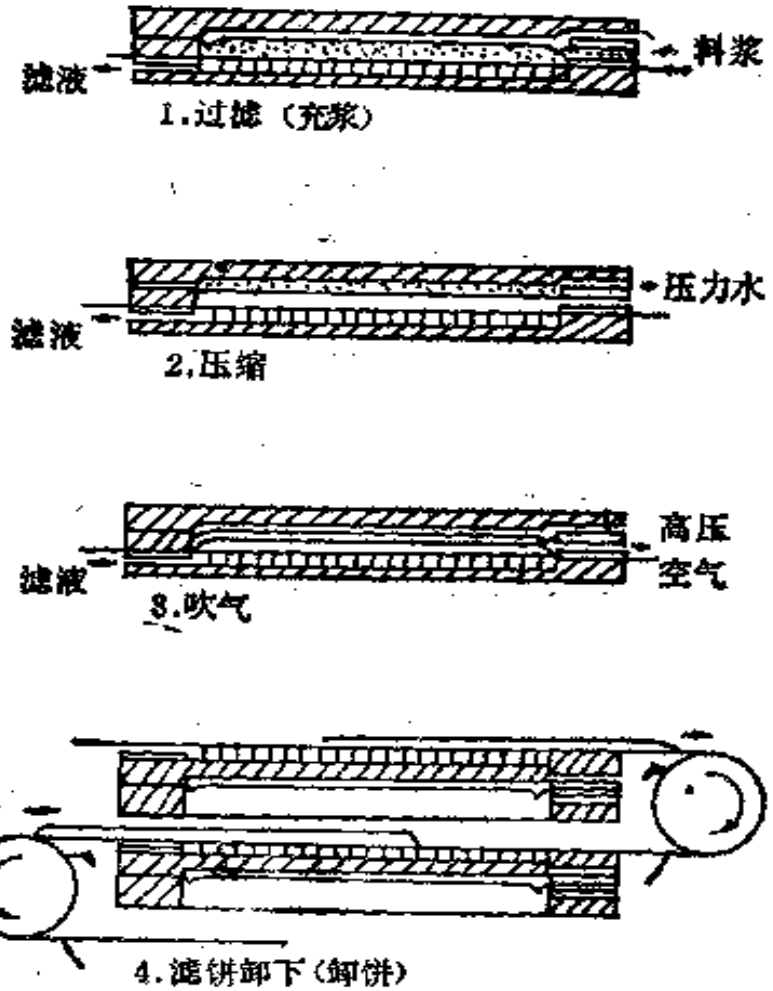


图 3.17　Larox压滤机操作循环的四个阶段

气（5～7公斤/厘米^2）、拉开板框、卸出滤饼等阶段（图3.17）。该机工作压力高，生产能力大，滤饼水分低，可过滤真空过滤机无法过滤的许多物料。

卧式自动板框压滤机：其结构如图3.18所示。是在普通板框压滤机的基础上，采用机械或液压传动、自动给料、压榨、吸干滤饼、自动卸料和重新压紧的一种全自动压滤机，该机在国内应用最广。主要由 1.主梁、2.固定压板、3.滤 板、4.滤 框、5.滤布驱动机构、6.活动压板、7.压紧机构、8.洗刷箱组成，两根主梁将固定压板和压紧机构连在一起构成机架，靠近压紧机构端放置活动压板，在固定压板和活动压板之间依次交替排列滤板和滤框，全机共用一条环形滤布绕夹在板框之间，机下放置一固定滤布洗刷箱。随机附有单独的电气操纵柜，操作时压紧机构驱使活动压板带动滤板和滤框在主梁上行走（其间用链条板连接牵引），使板框压紧或拉开。在板框四角有耳孔，压紧后即形成暗通道，分别为给料进口、高压水进口、滤液出口和压缩空气通道，装于活动压板上的滤布驱动机构带动滤布循环运行，行经滤布洗刷箱时清洗和再生滤布。操作程序如图3.19所示，滤布（1）夹于滤框（2）和滤板（5）之间，并绕行于托辊（7）和板下的托辊（8）上，滤框内有腔隔板（3）将其分 为二个滤室， 滤框外面 套有 橡胶膜（4），滤框上部有进料口(10)，滤板两侧镶有多孔网板（6）用于排泄滤液及支承压干滤饼。 每一过滤 循环包 括压紧板 框→进料（小于 6 公斤/厘米^{2}压力）→水洗（3 公斤/厘米^2）→压干(5～6公斤/厘米^{2}压缩空气)→吹风 （先正吹， 后反吹）→拉开板框自动卸料→洗刷滤布。整个过程操作全由电气控制柜控制完成，实现了自动与远距离控制， 但该机存在 单侧过滤， 效率低， 进料口易堵，滤室压力不平衡，滤布拉力大需整条更换等缺点。

自动箱式压滤机：箱式压滤机与板框式的不同处在于箱式的滤室是由凹形滤板 和装有挤压 隔膜的压榨滤板 交替排列 而成的（图3.20）。凹形滤板（1）的表面有 排液沟槽， 橡胶质的挤压隔膜（2）装在表面无液沟的压榨滤板（3）上，滤布（4）分别套挂在

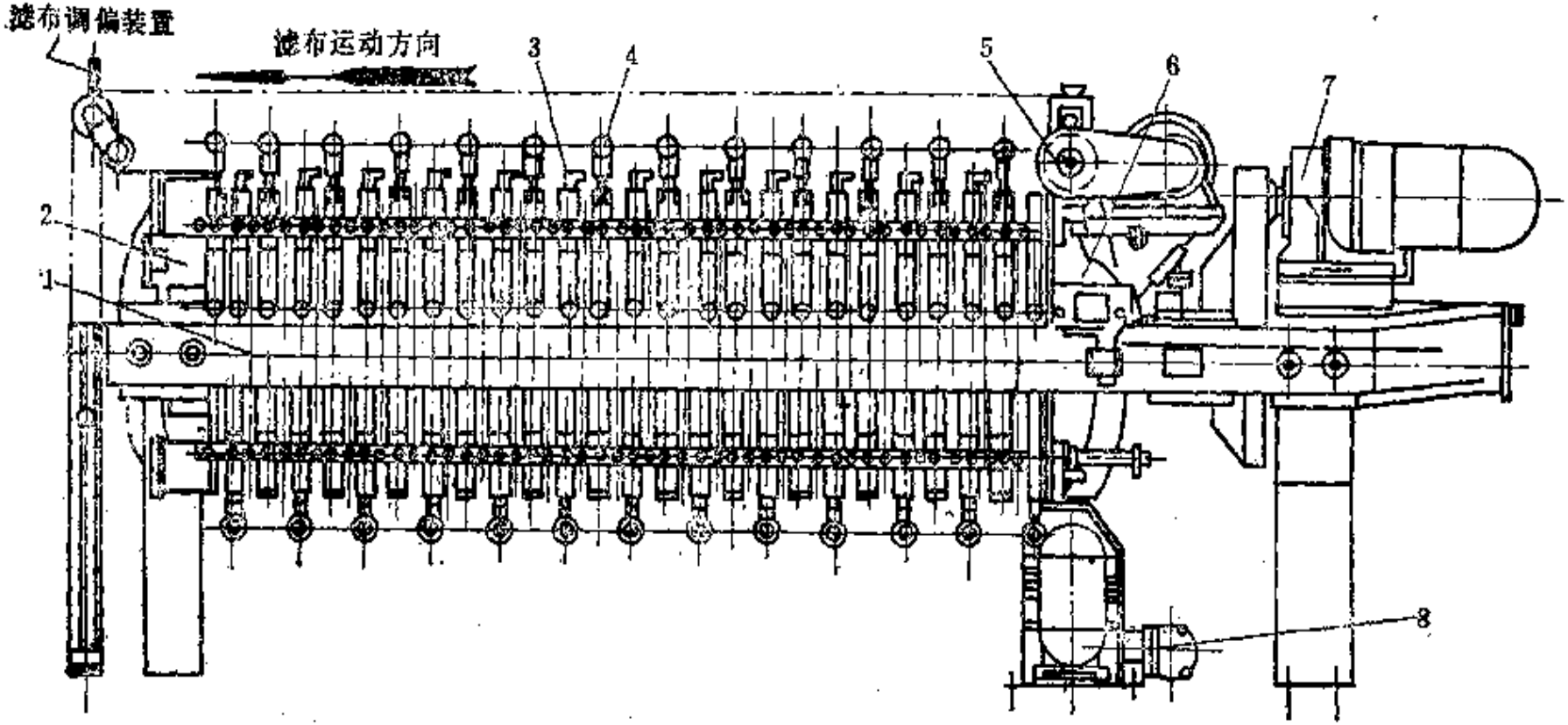


图 3.18　BAJZ型自动板 框压滤机结 构图

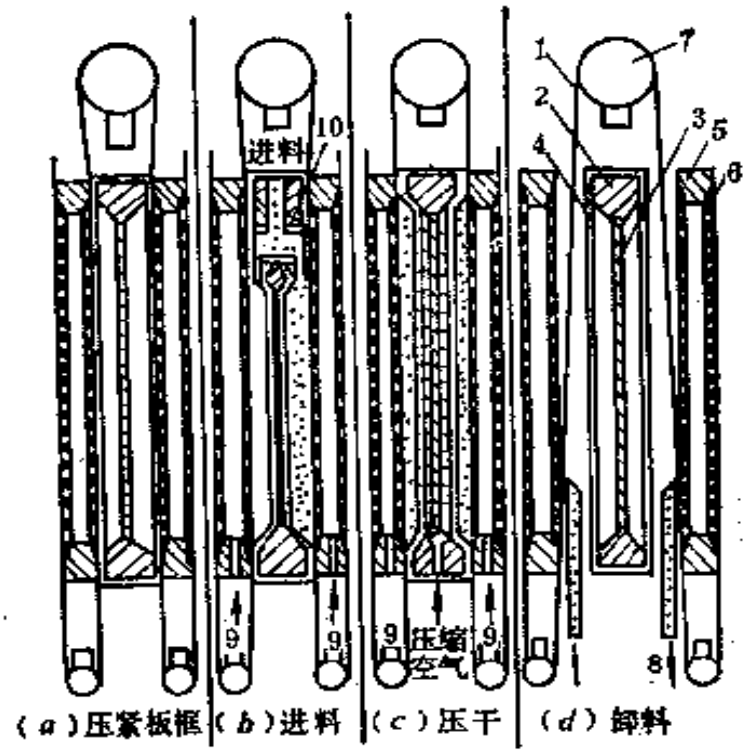


图 3.19 自动板框压滤机的工作过程示意图

1—滤布；2—滤框；3—腔隔板；4—橡胶膜；5—滤板；6—多孔网板；7—滤框滚筒；8—滤板滚筒；9—出液；10—进料口

每块凹形滤板和压榨滤板上。其主要操作工序为：进料过滤→压榨滤渣→拉板卸料→滤布洗涤。用加料泵进料，通过滤板上的进料孔进入各滤室直至滤渣充满滤室为止，然后将压缩空气通入压榨滤板，进入挤压隔膜内腔，隔膜膨胀挤压滤渣，挤出残留水分，接着滤板移动装置动作，先拉开活动压板，于是第一室开启，卸下里面的滤渣，接着将凹形滤板和压榨滤板依次拉开，使每室中的滤渣依次排出。卸料结束后，采用高压水自动冲洗滤布使滤布再生。当压紧机构将活动压板、凹形滤板及压榨滤板重新移在一起并压紧后，可重新进料，开始新的循环。该机具有双面过滤、效率高、中间加料性能好、滤布易更换等特点，克服了板框机的某些缺点。

带式压滤机：其结构和工作原理如图3.21所示，经絮凝剂预先处理的矿浆经给矿管(1)、溜槽(2)给至滤带(14)上，在带上

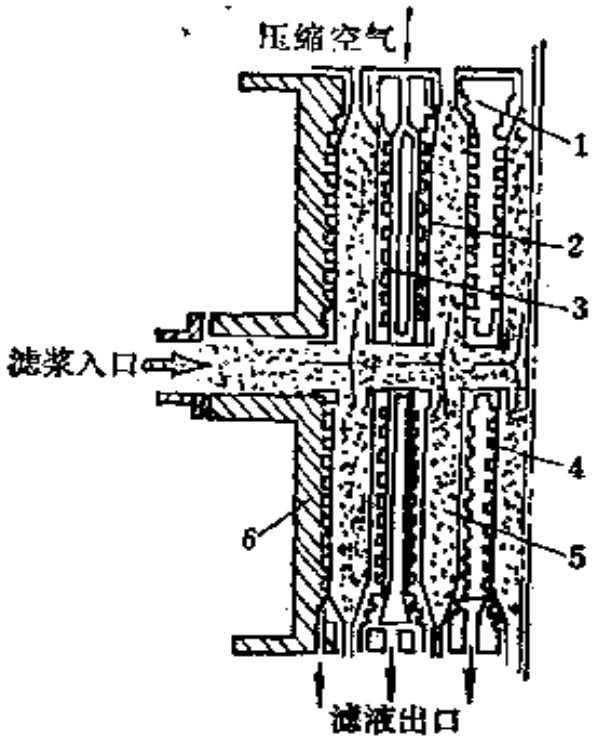


图 3.20　箱式压滤机工作原理图

1—凹形滤板；2—挤压隔膜；3—压榨滤板；4—滤布；5—滤室；6—固定压板

方装有疏散分配装置(3)，以帮助析出游离水和使滤饼厚度均匀。在水平段(重力区)产生先是矿浆后是沉淀的预先脱水，然后上滤带绕过张紧鼓轮(5)，将部分滤饼甩至下滤带(15)上，两条滤带皆由张紧鼓轮和两副固定鼓轮支持。辊轮间的缝隙逐渐减小，形成楔形区(4)(图3.22)，沉淀在此处被强迫脱水（低压脱水)。从光面轮(6)开始，夹在两条滤带中的物料通过一系列辊轮系统造成的“S”形高压区（压缩区）(7)，在压力和剪切力以及交变应力作用下最终脱水。此区表面压力达2公斤/厘米^{2}带面（有的为4～7公斤/厘米^2)，线压力达40公斤/厘米^{2}辊长。此种类型过滤机基建费低，操作费低，生产能力大，指标稳定，可遥控，但滤布磨损快（寿命小于2000小时)，定量添加絮凝剂较复杂，滤布冲洗水量大。

管式过滤器：其结构如图3.23所示，主要由罐体、花板、滤管等部件组成。在密闭筒体内有多根滤管固定在花板上，过滤管可用微孔管（如刚玉微孔管、聚氯乙烯烧结微孔管、烧结金属微

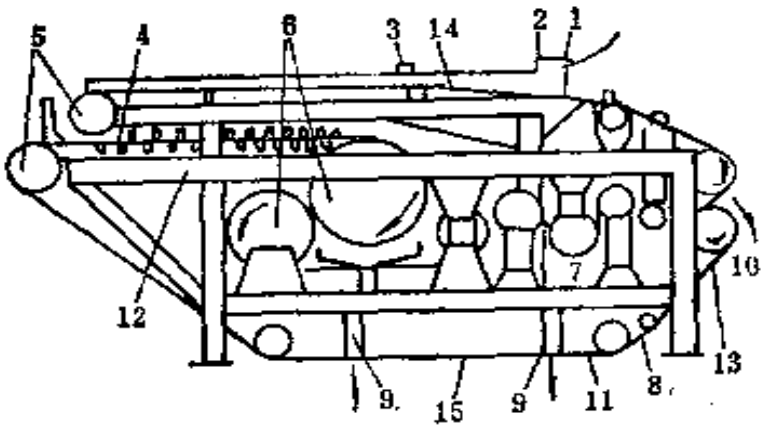


图 3.21　SEM3500S7带式压滤机的原则流程

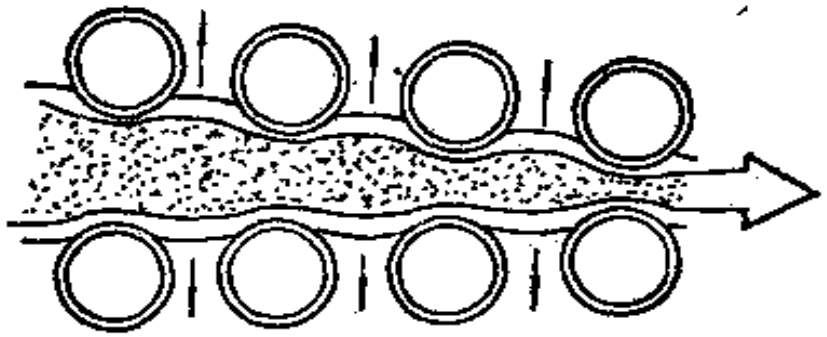


图 3.22　楔形区示意图

孔管、陶瓷微孔管），也可用滤管钻孔再复以滤布作过滤介质或采用弹簧式过滤管，用弹簧丝间的孔隙代替管上的钻孔。操作时用泵将滤浆压入过滤器内，滤液通过微孔（或滤布）进入过滤管，沿管上升至罐体上部经滤液出口管排出，滤渣则截留于管的表面。当滤饼达一定厚度时，停止进料，用泵压入洗水进行正向洗涤，洗涤完后，从上部通入压缩空气进行反吹，使滤饼脱落而

由下部排料口排出。管式过滤器卸料方便、易损件少、过滤推动力大，速度快，但微孔管易堵，必须定期进行过滤介质再生。它一般用于固体含量少的悬浮液的过滤，间歇操作。

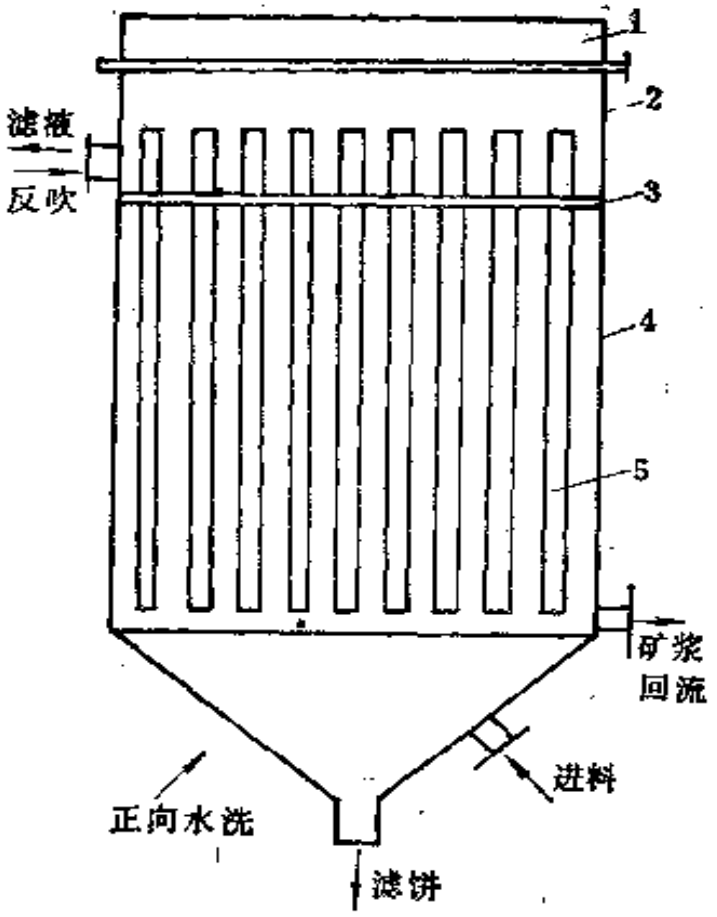


图 3.23 管式过滤器

1—顶盖；2—上部壳体；3—花 板；4—下部壳体；5—滤管

3.4 离心分离法

由于固体颗粒的密度常较液体的密度大，旋转时将受到较大的离心力的作用。设质量为 m 的颗粒在半径为 r 圆周上以角速度 ω 旋转，则它所受的离心力（F_c）为：

$$F_c = \frac{m \cdot v^2}{r} = m \cdot r \cdot \omega^2$$

而其所受重力（F_g）为：

$$F_g = m \cdot g$$

$$\therefore \quad a = \frac{F_c}{F_g} = \frac{m \cdot r \cdot \omega^2}{mg} = \frac{r \cdot \omega^2}{g}$$

a 称为分离因素，是衡量离心力大小的标志。在离心机中，a可达数千以上，旋流器中的a值不足数千，但所受离心力仍比重力大得多。

离心分离法所用设备有水力旋流器和离心机。离心机又分为离心沉降机、离心分离机和离心过滤机三种。

水力旋流器：它是一种连续的离心分级设备，用于固体含量较小的悬浮液的分级，常用于矿浆的检查分级。其处理量大，无传动部件，结构简单，分离效率高，但易磨损，动力消耗大，操作不易稳定。

离心机：它特别适用于晶体或颗粒物料的固液分离。离心机的结构类型较多，但其主要部件为一快速旋转的鼓，转鼓装在竖轴或水平轴上。转鼓分有孔式和无孔式两种，孔上复以滤布或其他过滤介质。当转鼓有孔并复以滤布时，旋转时液体通过滤布，固体颗粒截留于滤布上，此种离心机为离心过滤机。若转鼓无孔，处理悬浮液时粗粒附于鼓壁，细粒则集中于鼓的中心，此时称为离心沉降机。若无孔的转鼓离心机处理乳浊液时，则乳浊液在离心力作用会产生轻重分层，此时则称为离心分离机。

据分离因素，离心机可分常速离心机（$a<3000$）和高速离心机（$a>3000$），前者用于悬浮液和物料的脱水，后者主要用于分离乳浊液和细粒悬浮液。据操作方式可分为间歇式和连续式两种。

卧式刮刀离心过滤机：加料和卸料可自动进行。滤浆经加料管进入转鼓，滤液经滤布和转鼓上的小孔甩至鼓外，截留的滤渣经洗涤和甩干后，由刮刀卸下。一个操作循环通常包括加料→洗

附、架桥等作用凝聚成大颗粒絮团的现象。当今许多浓缩新设备和新技术均是以采用絮凝技术使微细物料絮凝成大的近似球体的絮团以提高沉降速度以及采用浓缩倾斜板以提高浓缩面积和缩短颗粒沉降落底距离为基础的。

分散体系使固体颗粒分散的原因在于颗粒表面存在双电层和水化膜，颗粒带同号电荷时相斥，水化膜阻止粒间直接接触。加入电解质可以压缩双电层和除去水化膜，从而破坏分散体系的稳定性，凝聚作用的强弱与电解质的阳离子价数和其浓度有关。常用的凝聚剂有石灰、硫酸、明矾、氯化铝、氯化铁等，起作用的是Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、H^{+}等阳离子，用量约0.5～1公斤/米^{3}矿浆。混用比单用好。各种电解质皆对某些特定颗粒有效，如石灰是粘土质矿泥的良好凝聚剂，苛性钠和氧化钙对硅酸盐有效，硫酸可加速各种矿物颗粒的沉降。此外，高锰酸钾，氯化铵、硫酸亚铁，氧化镁等也可用作凝聚剂。

絮凝作用有表面活性物质的吸附絮凝作用和高分子聚合物的架桥絮凝作用两种。吸附絮凝作用是因表面活性分子在颗粒表面吸附后，非极性端向水形成疏水表面而使颗粒互相粘合成絮凝体。高分子聚合物有非离子型和离子型两类。非离子型聚合物（如淀粉）是因其分子为长线形并含大量的羟基官能团，依靠羟基官能团的氢，借助形成氢键而吸附在矿粒上，从而将矿粒联系在一起成为凝聚体。离子型聚合物（聚合电解质）在水中可电离，它通过表面电中和（或吸附）和架桥作用，使颗粒连在一起形成絮团。它的絮凝能力决定于其中的电荷密度和分子量，用量应适当，一般为0.1～0.15毫克/升，过量会出现胶溶作用，无法实现架桥作用。当絮凝剂与凝聚剂混用时，一般先加电解质后加絮凝剂。

高分子聚合物有天然的和合成的两类。天然高分子聚合物中使用最广的是淀粉，使用前应预先将其转变为可溶性淀粉溶胶。可用加热法和苛化法。加热法是将50%的淀粉浆液在压煮器中加热至145℃，搅拌15分钟，放出加清水稀释即可。苛化法是在5%

淀粉浆液中加入苛性钠，搅拌15分钟即可，加热温度视苛性钠浓度而异，浓度高时可常温搅拌，浓度低于2.5%时需在较高温度下搅拌。淀粉用量为100～250克/吨固体。此外，还可用油饼、马铃薯渣、海藻粉等作絮凝剂。

合成高分子聚合物是由单体基体合成的，可分为非离子型、阳离子型和阴离子型三种，目前应用最广的均是聚丙烯酰胺的衍生物，分子量为5×10^6～2×10^7，浓缩用较高分子量絮凝剂，过滤用较低分子量絮凝剂。一般矿浆用阴离子型絮凝剂，城市污水常用阳离子型絮凝剂。非离子型的聚丙烯酰胺（PAM）的溶解和絮凝效果均较差，用作矿浆絮凝剂前应预先使其部分水解或磺化，使其转变为阳离子型絮凝剂。常用的水解方法是加碱处理，使其变为带羧基的衍生物（HPAM）：

$$-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_n- + NaOH \longrightarrow$$

$$-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_n-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_{n'} + NH_3$$

适宜的水解度由试验决定，一般以20%为宜，目前生产的多属此类产品。

常用的磺化方法是加甲醛和亚硫酸钠进行磺化，使其转变为带磺甲基的衍生物（PAMS）：

$$-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_n- + CH_2O + Na_2SO_3 \longrightarrow$$

$$-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_x-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_p-$$

$$-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]_y-\left[\left(CH_2-CH\right)\right]$$

适宜的磺化度由试验决定，一般以40±2%为宜。

使用时应选择正确的类型（由试验定），聚丙烯酰胺中的残留单体含量应小于0.05%，配制时应有充分的搅拌时间以使聚丙烯酰胺粉末完全溶解和活化，分子量高的应搅拌2～2.5小时，最少不小于1小时，活化是指絮凝剂分子在稀溶液中充分伸展，以提高絮凝效果。配制时先配成0.25～1%的浓度，然后再稀释成0.02～0.1%的浓度。搅拌强度应适当，以避免过剧的剪切作用而引起降解。使用时应多点添加（槽、管）或加入带挡板的管道中，最有效的方法是采用喷射器或加料筒添加，以使矿浆和絮凝剂稀溶液充分混和。

3.5.2 真空过滤系统

真空过滤机与真空泵、压风机、滤液泵、自动排液装置组成真空过滤系统。其配置有多种方式，但主要有三种（如图3.25所示）。图3.25*a*为传统配置法，气水混合物经气水分离器分离为空气和滤液，空气靠真空泵排出，滤液靠离心泵强制排出。图3.25*b*也是一种较长期使用的配置法，过滤机和气水分离器放置在很高的位置，使气水分离器与滤液管下口之间有一定的高差，依靠管内液柱静压克服大气压力向外排放滤液，为此，高差应大于9米，滤液管下口应浸在水封槽中或安装逆止阀，以防止空气进入管内。图3.25*c*是一种新式配置法，用自动排液装置排放滤液，不需将过滤机安装在很高的位置上和不需滤液泵。这种自动排液装置于60年代末出现于我国金属矿山，目前使用的有浮子式和阀控式两种自动排液装置。浮子式自动排液装置（图3.26）由气水分离器、左右两个排液罐、浮子、杠杆等组成，图中右边排液罐中浮子上升，胶阀关闭小喉管、空气阀开启，罐内为常压，浮子受到向上压力P，大喉管下部的滤液阀由于气水分离器与排液罐内的压力差的作用而关闭，排液罐底部的放水阀打开，原来积存在罐内的滤液自动排出，左边排液罐内的浮子受杠杆作用下降，小喉管打开，空气阀关闭，罐内具有和杠杆箱、气水分离器内相同的负压，放水阀关闭，滤液阀打开，气水分离器中的滤液流入罐内，使浮子产生向上的浮力R。当浮力R大于压力P时，左边浮

子浮起，右边浮子下降，两个排液罐的状态对调。自动排液装置如此周而复始的工作。

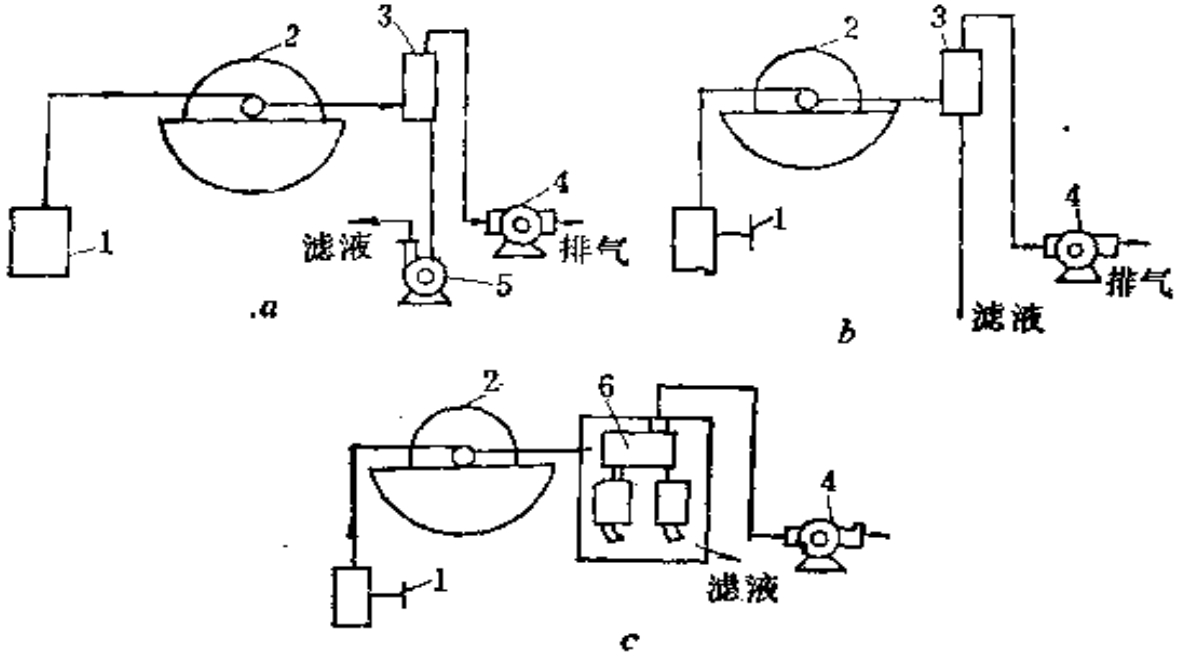


图 3.25　真空过滤系统配置图

1—压缩空气；2—过滤机；3—气水分离器；4—真空泵；5—离心泵；6—自动排液装置

阀控式自动排液装置（图3.27）由气水分离器、左右两个排液罐、滤液阀、排液阀、控制阀、阀的驱动机构等组成。控制阀为一个往复运动的五通阀，它的阀体上有五个管口（a、b、c、d、e）分别与气水分离器、左排液罐、右排液罐、大气相通，阀芯由驱动机构带动，间歇动作。图3.27a的阀芯分别使a与b和c与e连通，左排液罐内为负压，左放水阀在大气压力下关闭，左滤液阀打开，滤液从气水分离器流入左滤液罐内。右排液罐与大气相通，滤液阀关闭而放水阀打开，排出罐内积存的滤液。因此，左排液罐积存滤液而右排液罐排放滤液。当阀芯转到图3.27b位置时，a与c连通，而b与d连通，左排液罐排放滤液，右排液罐积存滤液。

3.5.3　固液分离流程

固液分离的目的是为了得到澄清溶液（或滤渣）或含少量固体颗粒的悬浮液（矿浆），而且要求对滤饼或粗砂进行彻底洗涤，

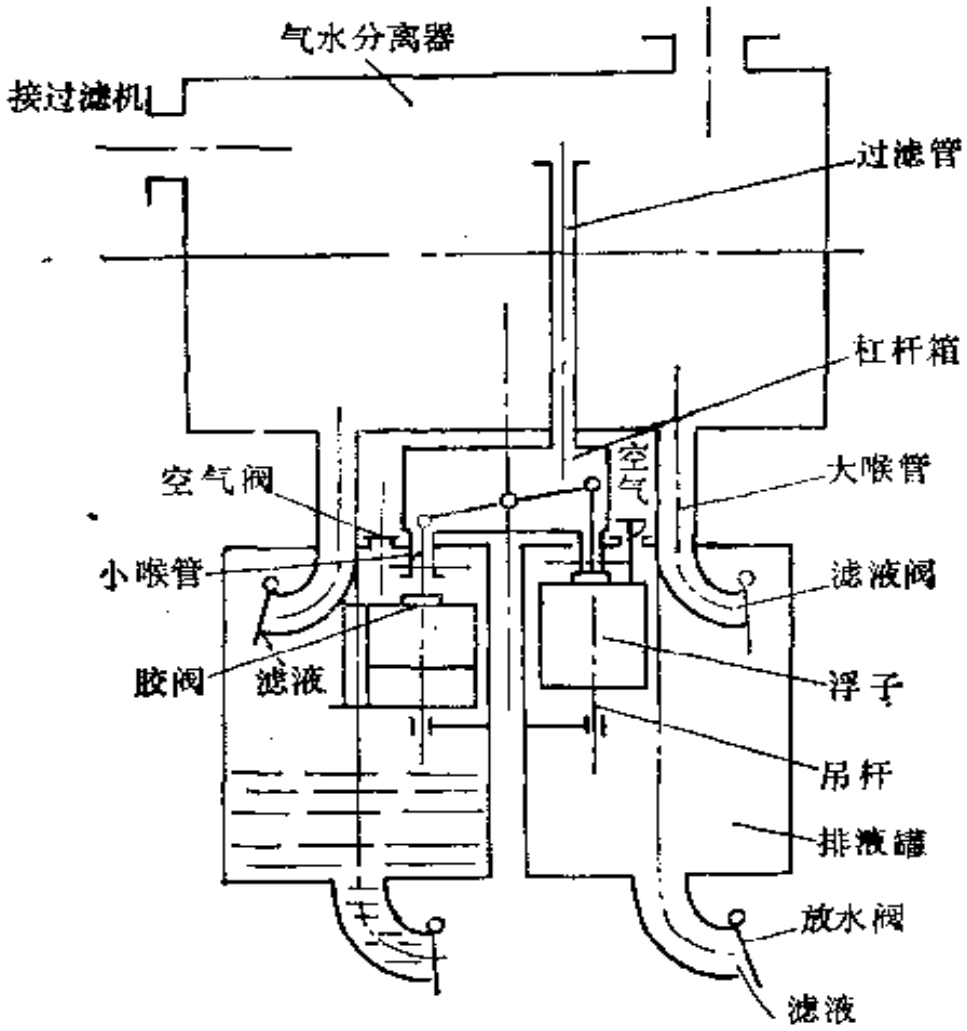


图 3.26　新式浮子式自动排液装置

以提高金属回收率或产品品位。因此，固液分离的流程可大致分为制取清液流程和除去粗砂的分级流程两大类。粗砂洗涤一般采用逆流流程，化学精矿的洗涤一般采用错流洗涤流程。

一）制取清液流程

当固液分离作业是为了回收含有用组分的溶液，固体产物可废弃或送往其他作业处理时（如浸出矿浆或沉淀法除杂后的悬浮液处理），工业上一般采用沉淀或浓缩的方法得到含少量微粒的溢流清液，底流进行洗涤。洗涤作业可在沉淀池中间断地进行，也可在浓缩机中连续地进行逆流洗涤。若后续作业要求完全澄清的溶液，可将溢流送去过滤以除去其中所含的极少量的固体微粒。

若固液分离作业是为回收悬浮液中的固体颗粒，而溶液可废

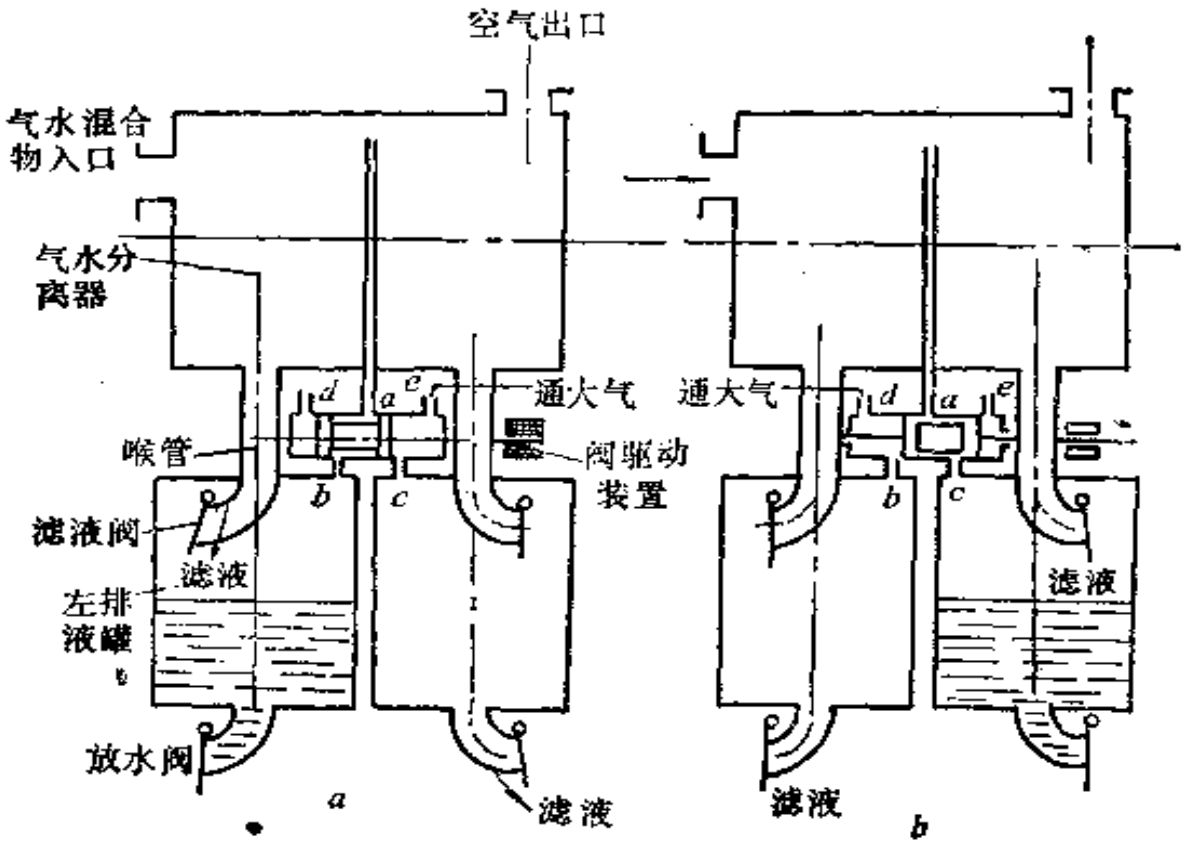


图 3.27　阀控式自动排液装置

弃或返回（如制取化学精矿的固液分离），工业上常用浓缩一过滤法。浓缩可在搅拌槽、沉淀池或浓缩机中进行。底流的洗涤可用间歇操作或连续操作的方式，洗涤目的是除去所夹带的含杂质的溶液，间歇操作可用错流洗涤流程，以达到最大的洗涤效率，底流洗净后送去过滤。

二）粗砂分级流程

若后续工艺能处理含细粒的稀矿浆，则只需采用分级方法除去粗砂和进行粗砂洗涤，一般只用于处理浸出矿浆。工业上常用流态化塔或螺旋分级机进行分级和粗砂洗涤，采用水力旋流器进行控制分级和进行细砂洗涤，水力旋流器溢流送后续处理。采用螺旋分级机分级和粗砂洗涤时，由于返砂中含液量较浓缩机底流少，其洗涤级数可少些，一般三级可达要求。洗涤常用逆流流程。

3.5.4 洗涤级数的计算

化选工艺中常用错流或逆流方法进行沉渣洗涤，在工程中可用不同方法计算洗涤级数，下面介绍一种较简便的计算方法。计算时假定：

1．洗涤过程无浸出作用，即洗涤作业的进料和出料液相中的金属总量不变；

2．固体无机械损失也不吸附有用组分，即洗涤时的固体量和固体中的金属含量不变；

3．各洗涤级的混合、溢流和底流的液固比恒定；

4．以单位干矿量计算，即产物中的液固比等于产物中的溶液量。

一）错流洗涤

图3.28为错流洗涤流程，设0为浸出矿浆或悬浮液的第一次固液分离；1、2、3…n为洗涤级数；R为浸出矿浆或悬浮液的液固比；L_0为滤液或溢流的液量；D_0为滤饼或底流中的液量；C为各级产物液相中的金属含量。

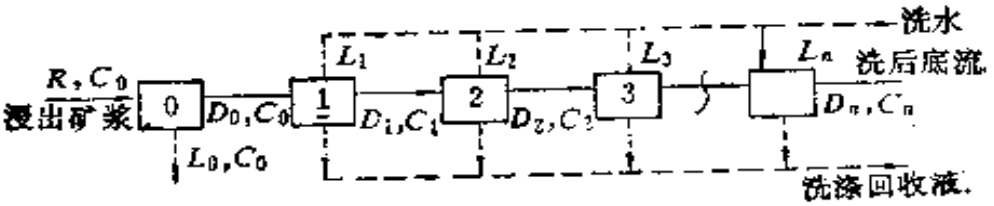


图 3.28 错流洗涤流程

因为假定是恒液固比洗涤，所以：

$$L_0 = L_1 = L_2 = L_3 \cdots\cdots = L_n = L$$

$$D_0 = D_1 = D_2 = D_3 \cdots\cdots = D_n = D$$

$$R = L + D$$

设洗水中的金属含量等于零，则：

第一级金属平衡：

$$D_0 C_0 = D_1 C_1 + L_1 C_1 = C_1 (L + D) = C_1 R$$

$$C_1=\frac{D}{R}C_0$$

第二级金属平衡：

$$D_1C_1=D_2C_2+L_2C_2\approx C_2(L+D)$$

$$C_2=\frac{D_1}{R}C_1=\frac{D}{R}\cdot\frac{D}{R}C_0$$

$$=\left(\frac{D}{R}\right)^2\cdot C_0$$

……

第 n 级金属平衡：$C_n=\left(\frac{D}{R}\right)^n\cdot C_0$

每一洗涤级回收的金属量：

$$S_i=LC_i=\left(\frac{D}{R}\right)^i\cdot LC_0$$

洗涤 n 次回收的金属总量为：

$$Q=\sum_{i=n}^{i}S_i=\frac{D}{R}LC_0\left[1+\frac{D}{R}+\left(\frac{D}{R}\right)^2+\cdots\cdots+\left(\frac{D}{R}\right)^{n-1}\right]$$

$$=\frac{D}{R}LC_0\left[\frac{1-\left(\frac{D}{R}\right)^n}{1-\frac{D}{R}}\right]$$

$$=\left[1-\left(\frac{D}{R}\right)^n\right]\cdot D\cdot C_0$$

当 $i\to\infty$ 时：

$$\lim_{i\to\infty}Q=\frac{\frac{D}{R}LC_0}{1-\frac{D}{R}}=D\cdot C_0$$

洗涤效率 $\eta=$

$$\frac{\text{进入第一洗涤级的液相金属量}-\text{最末洗涤级底流液相金属量}}{\text{进入第一洗涤级的液相中的金属量}}$$

$$=\frac{Q}{DC_0}=1-\left(\frac{D}{R}\right)^n$$

固液分离作业（0至n级）金属的总回收率（ε）为：

$$\varepsilon=\frac{LC_0+Q}{RC_0}=1-\left(\frac{D}{R}\right)^{n+1}$$

洗涤液中金属的平均浓度$\overline{C}$为：

$$\overline{C}=\frac{Q}{nL}=\frac{\left[1-\left(\frac{D}{R}\right)^n\right]}{n(R-D)}DC_0$$

$\frac{D}{R}$为第一次固液分离后底流液相的金属量与给料液相的金属量之比，称为洗余分数ϕ，$\phi=\frac{D}{R}$，将其代入上列各式可得：

$$Q=(1-\phi^n)DC_0$$

$$\eta=1-\phi^n$$

$$\varepsilon=1-\phi^{n+1}$$

$$\overline{C}=\frac{1-\phi^n}{nL}DC_0$$

$$C_n=\phi^nC_0$$

$$n=\lg\frac{1-\varepsilon}{\phi}-1$$

$$=\frac{\lg C_n/C_0}{\lg\phi}$$

$$=\frac{\lg(1-\eta)}{\lg\phi}$$

用试验方法决定ϕ值后，由所定的洗涤效率（η）或废弃浓度（C_n）即可求得所需的洗涤级数。

二）逆流洗涤

图3.29为逆流洗涤流程，各符号意义同前，L、C分别为溢

流液量和液相金属浓度，D、C分别为底流液固比和液相金属浓度，L_w、C_w分别为洗水量及其中的金属浓度。

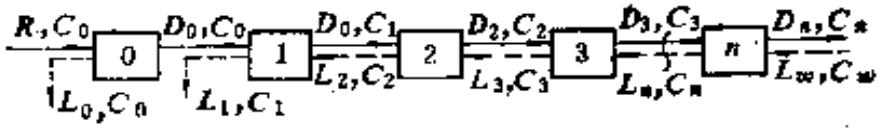


图 3.29　逆流洗涤流程

设$C_w=0$，令$\frac{L}{D}=K$，K为洗涤模数，其值为各洗涤级溢流液量与底流液量之比。

第n级金属平衡：

$$D_{n-1}\cdot C_{n-1}=L_n C_n+D_n C_n$$

$$C_{n-1}=(1+K)C_n$$

若第n级与（$n-1$）级一起平衡：

$$D_{n-2}\cdot C_{n-2}=L_{n-1}\cdot C_{n-1}+D_n C_n$$

$$C_{n-2}=KC_{n-1}+C_n$$

$$=(1+K+K^2)C_n$$

同理可得：

$$C_{n-i}=(1+K+K^2+\cdots+K^i)C_n$$

$$C_0=(1+K+K^2+\cdots+K^n)C_n$$

$$\text{洗涤效率}\ \eta=\frac{D_0C_0-D_nC_n}{D_0C_0}\times 100\%$$

$$=\frac{(1+K+K^2+\cdots+K^n)C_n-C_n}{(1+K+K^2+\cdots+K^n)C_n}\times 100\%$$

$$=\frac{K+K^2+\cdots+K^n}{1+K+K^2+\cdots+K^n}\times 100\%$$

分子分母同乘以（$K-1$），则得：

$$\eta=\frac{K^{n+1}-K}{K^{n+1}-1}\times 100\%$$

过滤洗涤金属总回收率ε为：

$$\varepsilon = \frac{L_0 C_0 + D_0 C_0 - D_n C_n}{R C_0} \times 100\%$$

$$= \left(1 - \frac{D C_n}{R C_0}\right) 100\%$$

洗渣中金属损失率（f）为：

$$f = \frac{D_n C_n}{D_0 C_0} \times 100\%$$

$$= \frac{K-1}{K^{n+1}-1} \times 100\%$$

洗涤级数 n 为：

$$n = \frac{\lg\left(\frac{K-1}{f}+1\right)}{\lg K} - 1$$

$$= \frac{\lg \frac{\eta - K}{\eta - 1}}{\lg K} - 1$$

因此，已知洗涤模数及洗涤效率或尾弃品位即可求得所需的逆流洗涤级数。

例如：某氧化铜矿浸出矿浆的液固比 $R=2$，浸液含铜5克/升，采用一次过滤三次洗涤流程进行固液分离，已知 $L=1.5$，$D=0.5$，$C_W=0$，试计算错流洗涤和逆流洗涤时洗涤液中的铜含量，洗渣液相中的铜含量，洗涤效率以及过滤洗涤铜的总回收率。

解：1.逆流洗涤：

$$K = \frac{L}{D} = \frac{1.5}{0.5} = 3.0$$

$$C_3 = \frac{C_0}{1 + K + K^2 + K^3} = \frac{5}{1+3+3^2+3^3} = \frac{5}{40} = 0.125\text{克/升}$$

$$C_1 = (1 + K + K^2) C_3 = (1+3+3^2) \times 0.125 = 1.625\text{克/升}$$

$$\eta = \frac{K^{n+1}-K}{K^{n+1}-1} = \frac{3^4-3}{3^4-1} = 97.5\%$$

$$\varepsilon = \left(1-\frac{DC_n}{RC_0}\right)\times 100\% = \left(1-\frac{0.5\times 0.125}{2\times 5}\right) = 99.38\%$$

2. 错流洗涤：

$$\phi = \frac{D}{R} = \frac{0.5}{2} = 0.25$$

$$\overline{C} = \frac{(1-\phi^n)}{nL} D_0 C_0 = \frac{1-0.25^3}{3\times 1.5}\times 0.5\times 5 = 0.547\text{克/升}$$

$$C_n = \phi^n \cdot C_0 = 0.25^3 \times 5 = 0.078\text{克/升}$$

$$\eta = (1-\phi^n) = 1-0.25^3 = 98.44\%$$

$$\varepsilon = 1-\phi^{n+1} = 1-0.25^4 = 99.61\%$$

从上例的计算可知，当滤饼或底流的液固比相同时，错流洗涤与逆流洗涤比较，错流洗涤时的金属总回收率和洗涤效率均有所提高，洗渣液相中的金属浓度较逆流洗涤时的低得多，但错流洗涤时洗涤回收液的体积大，其中所含金属浓度较逆流洗涤低得多。因此，生产中固液分离作业是回收固体尾弃溶液时通常采用错流洗涤流程，以提高洗涤效率和固体产物的品位；若固液分离作业是回收溶液而尾弃固体时，通常则采用逆流洗涤流程以减少洗液体积和保证洗液中有较高的金属浓度。

4 离子交换吸附净化法

4.1 概述

离子交换吸附净化法的实质是存在于溶液中的目的组分离子与固体离子交换剂之间进行的多相复分解反应，使溶液中的目的组分离子选择性地由液相转入固态离子交换剂中，然后采用适当的试剂淋洗被目的组分离子饱和的离子交换剂，使目的组分离子重新转入溶液中，从而达到净化和富集目的组分的目的。通常将目的组分离子由液相转入固相的过程称为“吸附”，而其由固相转入液相的过程称为“淋洗”（“解吸”、“洗提”）。在吸附和淋洗过程中，离子交换剂的形状和电荷保持不变。

吸附和淋洗是离子交换吸附净化法的两个最基本的作业。一般在吸附和淋洗作业后均有洗涤作业，吸附后的洗涤是为了洗去树脂床中的吸附原液和对交换剂亲和力较小的杂质组分，淋洗后的冲洗是为了除去树脂床中的淋洗剂。有的净化工艺在淋洗和冲洗之后还有交换剂转型或再生作业。其原则流程如图4.1所示。

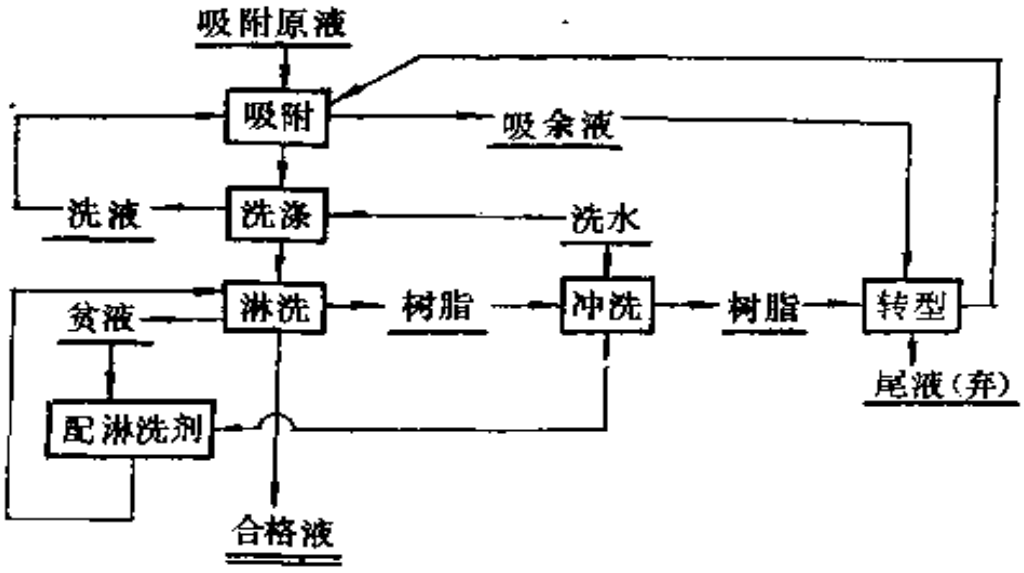


图 4.1 离子交换吸附净化法原则流程

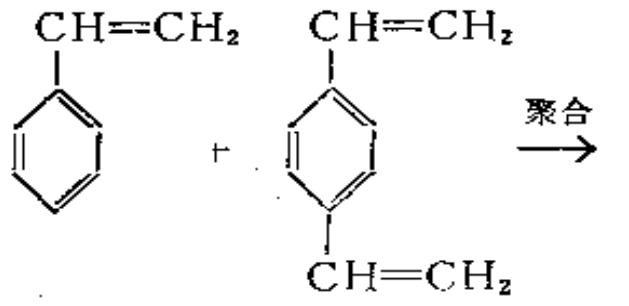
人们发现离子交换现象已有一百多年的历史，但直至本世纪20年代离子交换技术才开始用于工业上，至30年代合成有机离子交换树脂后，离子交换技术才得到广泛的应用。目前，离子交换技术已广泛用于核燃料的前后处理工艺、稀土分离、化学分析、工业用水软化、废水净化、高纯离子交换水的制备和从稀溶液中提取和分离某些金属组分，如从浸出液中提取和分离金属组分，从铀矿坑道水、铀厂废水中回收铀，从金、银氰化废液和浮选厂尾矿水中除去氰根离子和浮选药剂等。

离子交换剂的种类较多，分类方法不一，一般是根据离子交换剂交换基团的特性进行分类（表4.1）。目前应用最广的是各种型号的有机合成离子交换树脂。

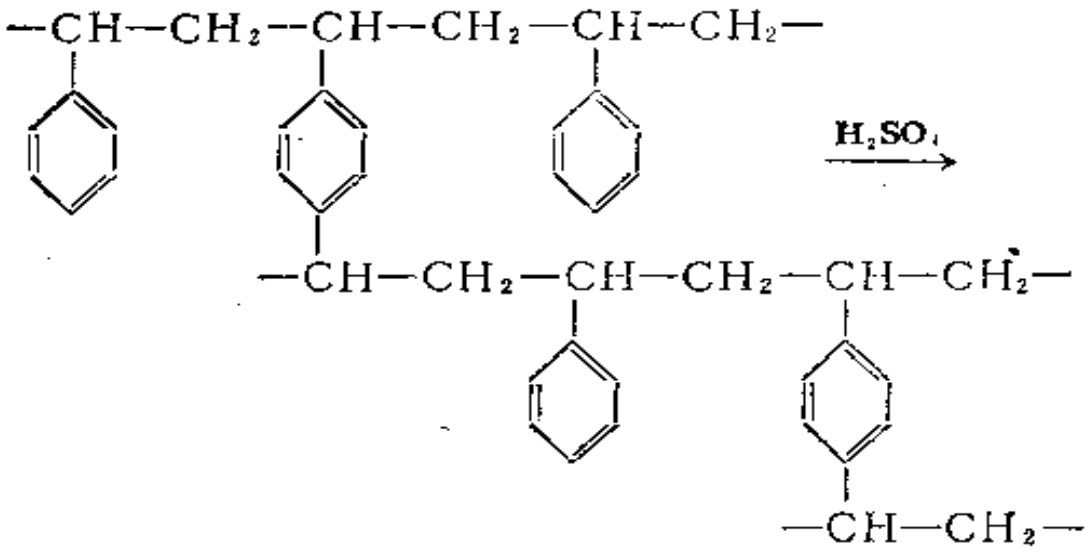
离子交换法用于净化和富集金属组分具有选择性高、作业回收率高、作业成本低、可获得较高质量的化学精矿等一系列优点，并可从浸出矿浆中直接提取目的组分（矿浆吸附法），也可将浸出作业和吸附作业合在一起进行（矿浆树脂法），以提高浸出率和简化或省去固液分离作业。离子交换法的主要缺点是交换树脂的吸附容量较小，只适于从稀溶液中提取目的组分，而且吸附速率小，吸附循环周期较长。因此，在许多领域离子交换法已被有机溶剂萃取法所代替。

4.2 离子交换树脂

离子交换树脂是一种具有三维多孔网状结构的不溶不熔的高分子化合物，其中含有能进行离子交换的交换基团。合成树脂可用聚合和缩合两种方法，目前主要采用聚合的方法。聚合法是由多个不饱和脂肪族或芳香族的有机单体碳双键的裂开或环的断开将它们聚合为高分子化合物，然后再将交换基团引入到聚合体中。例如常见的强酸性阳离子交换树脂732（即001×7）是先将苯乙烯和二乙烯苯悬浮聚合成珠体，然后用浓硫酸磺化而成。其反应式可简示为：



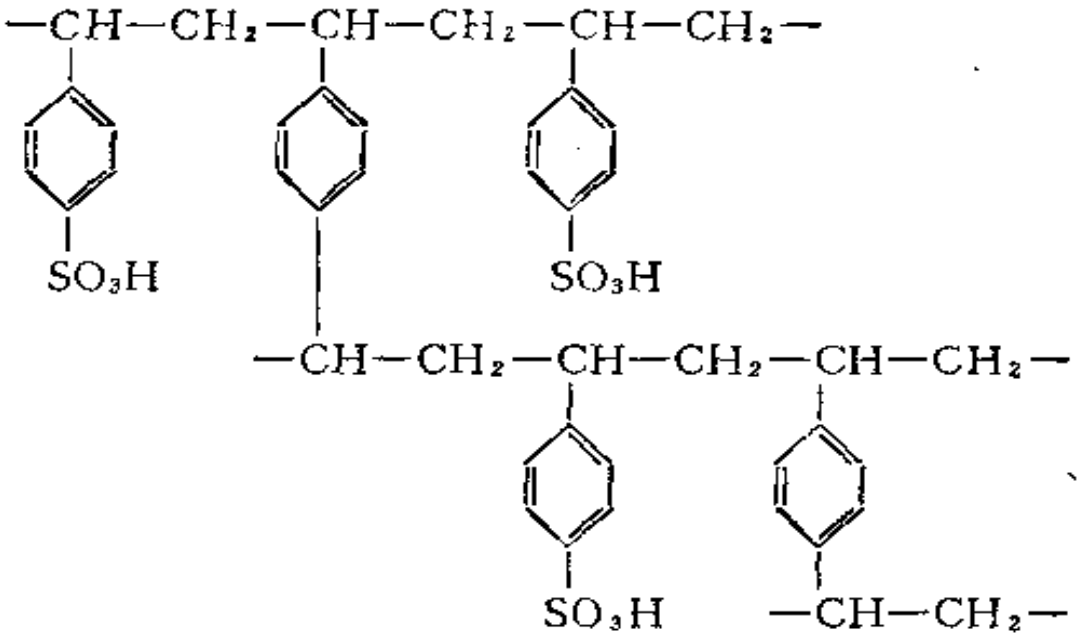
（苯乙烯）　　（二乙烯苯）



（聚苯乙烯珠体）

表 4.1　离子交换剂分类表

- 离子交换剂
  - 无机离子交换剂
    - 天然交换剂
      - 阳离子交换剂—铝硅酸盐，如沸石、蒙脱石
      - 阴离子交换剂—高岭石、磷灰石
    - 合成交换剂—合成的铝硅酸盐，磷酸锆等可交换阳离子
  - 有机离子交换剂
    - 天然碳质离子交换剂如磺化煤、褐煤、泥煤等
    - 合成离子交换剂
      - 阳离子交换树脂
        - 强酸性阳离子交换树脂
        - 弱酸性阳离子交换树脂
      - 阴离子交换树脂
        - 强碱性阴离子交换树脂
        - 弱碱性阴离子交换树脂
      - 其它树脂，氧化还原、螯合，两性，光活性等



（732树脂）

离子交换树脂的单元结构由两部分组成，一是不溶性的三维空间网状骨架部分，如由苯乙烯和二乙烯苯聚合而成的骨架，其中二乙烯苯称为交联剂，它的作用是使骨架部分具有三维结构，增加骨架强度。交联剂在骨架中的重量百分数称为交联度，一般为7～12%。另一部分是连接在骨架上的交换基团(如—SO_3H)。交换基团可分为二部分：一是固定在骨架上的荷电基团（如—SO_3^-），二是带相反电荷的可交换离子（如H^+）。可交换离子可与溶液中的同符号离子进行交换。目前工业上使用的离子交换树脂多数以苯乙烯为骨架。

树脂中网状结构的网眼可允许离子自由出入，交换基团则均匀地分布于网状结构中。根据交换基团的性质可将交换树脂分为阳离子树脂和阴离子树脂。阳离子交换树脂在水溶液中可不同程度地解离出H^+离子，能与溶液中的阳离子进行交换。据其交换基团酸性的强弱，又可分为强酸性阳离子交换树脂(如R—SO_3H型）和弱酸性阳离子交换树脂（如R—COOH型）。阴离子交换树脂的交换基团为碱性基团，通常为一些有机胺，可进行阴离子交换。据交换基团的碱性强弱又可分为强碱性阴离子交换树脂和弱碱性阴离子交换树脂。此外，还有一些特殊用途的交换树脂(如两性树脂，氧化还原树脂、螯合型树脂等)。凡具有物理孔结

构的交换树脂称为大孔型树脂，否则为凝胶型树脂。除球形交换树脂外，还可制成其他形状的交换树脂（如膜、丝、棒、管、片、带、泡沫等形状），除固体交换剂外，还有液体离子交换剂。

国产树脂的名称代号已标准化，石油化学工业部于1977年7月1日制定了“离子交换树脂产品分类、命名及型号”的部颁标准，“标准”将离子交换树脂分为七类，其全名由分类名称、骨架（或基团）名称，基本名称排列组成。基本名称为离子交换树脂，型号由阿拉伯数字表示，从左至右第一位数字表产品分类，第二位数表，骨架类型（表4.2），第三位数为生产顺序号，第四位的“X”为联接号，第五位数为凝胶型离子交换树脂的交联度数值。若为大孔型树脂则另加“D”字头（如图4.2）。国产树脂旧型号用三位数表示，统以“7”开头，第二位为类型，如

表.4.2 国产树脂型号第一位数和第二位数的意义

第一位数		第二位数	
产品分类号	分类名称	骨架代号	骨架名称
0	强酸性	0	苯乙烯系
1	弱酸性	1	丙烯酸系
2	强碱性	2	酚醛系
3	弱碱性	3	环氧系
4	螯合型	4	乙烯吡啶系
5	两性	5	脲醛系
6	氧化还原	6	氯乙烯系

“0”为弱碱性，“1”为强碱性，“2”为弱酸性，“3”为强酸性，第三位数为顺序号。表4.3为国产交换树脂型号结构对照表，表4.4为国内外常见交换树脂型号对照表。

化学选矿中采用离子交换法净化和分离目的组分时，常要求离子交换树脂具有较大的机械强度、较高的选择性、较大的交换容量、较高的化学稳定性和热稳定性，以降低作业成本。下面讨论树脂的主要性能：

一、物理性能

1. 外形与粒度：常用树脂多数为球形，颜色有白、黄、黑、赤褐等，透明或半透明。树脂粒度直接影响离子交换速度、

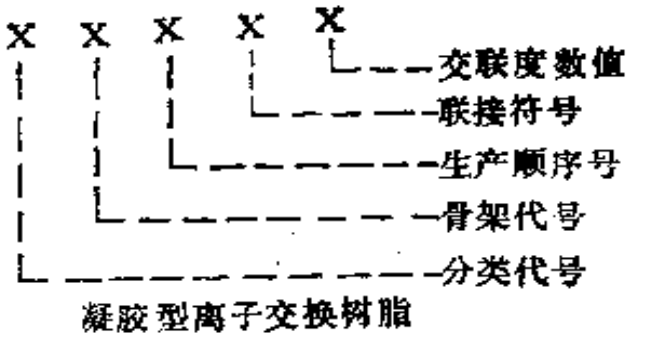
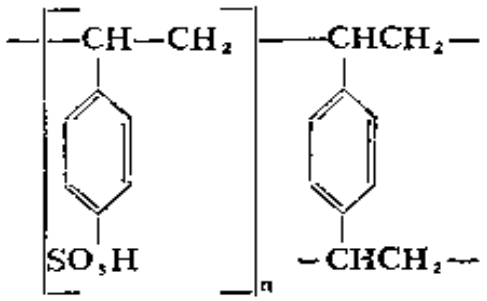
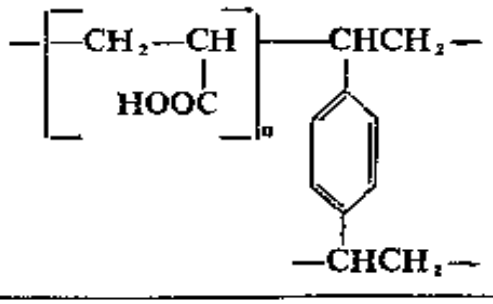
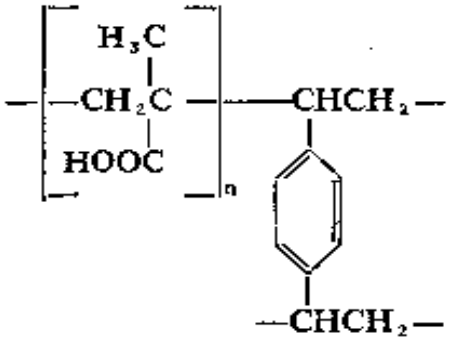
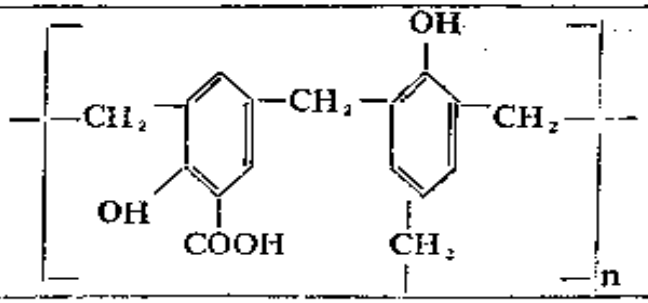
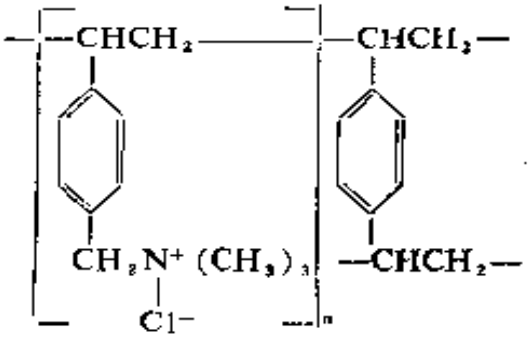


图 4.2 离子交换树脂型号图解

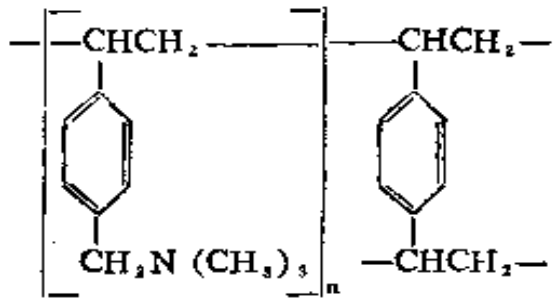
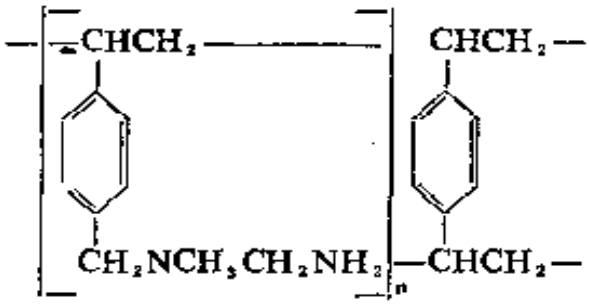
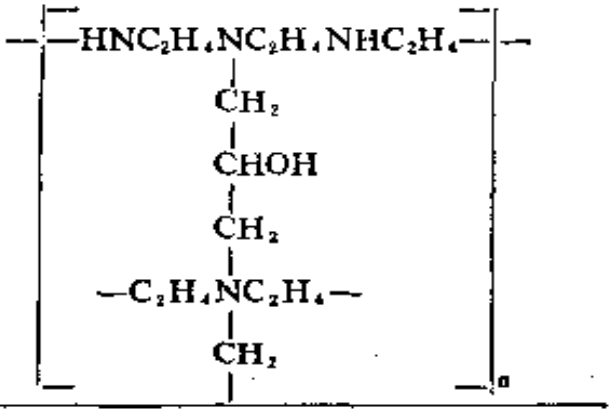
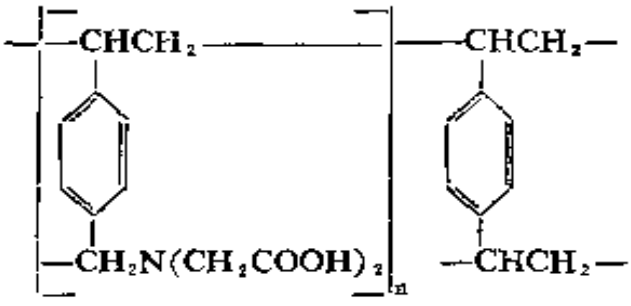
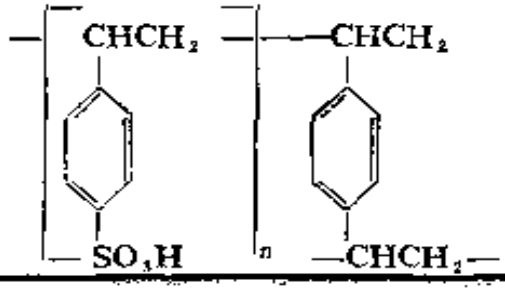
液体流动压降、树脂膨胀及磨损等。树脂粒度愈小，上述各值愈大，树脂常用其在水中充分膨胀后通过筛孔的网目数表示，国产树脂的粒度一般为15～50目。用于清液吸附的树脂粒度为16～48目，用于矿浆吸附的树脂粒度为10～20目。

2. 密度：树脂密度影响交换作业的操作条件和生产率，可用湿视密度、湿真密度和干树脂的真密度表示，常用的为湿视密度和湿真密度。湿视密度是树脂在水中充分吸水膨胀后的表观密度，等于湿树脂重量与其堆积体积之比，一般为0.6～0.9。凝胶树脂的湿真密度是树脂在水中充分膨胀后树脂本身的真密度，等于湿树脂重量与树脂本身的体积（包括颗粒内部结构孔隙）之比，一般为1.03～1.4克/厘米^3。通常阳离子树脂的密度较阴离子树脂大些。大孔型树脂的真密度为大孔树脂骨架本身的密度，不包括颗粒内部的结构孔隙。

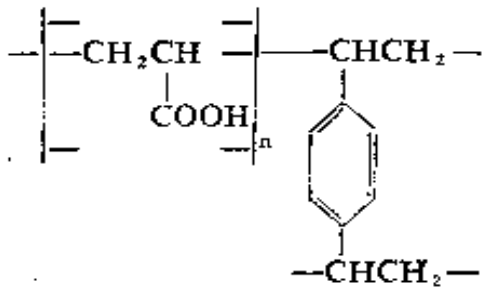
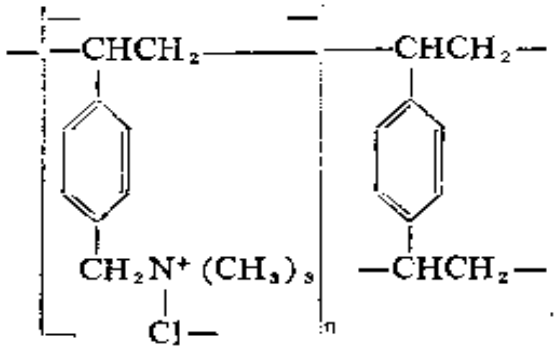
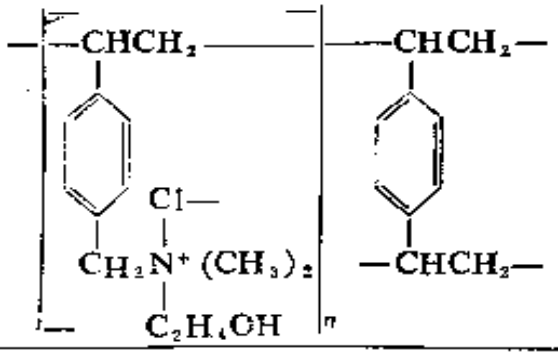
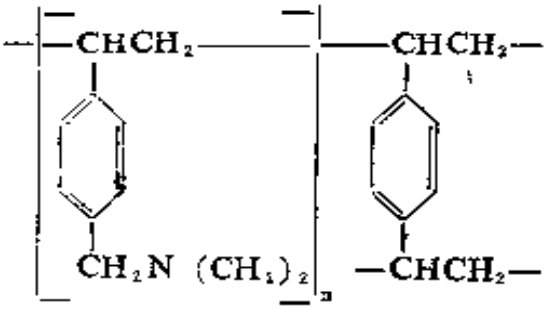
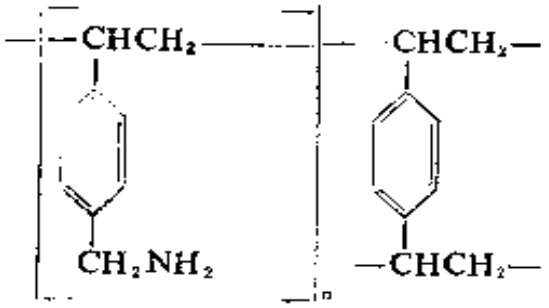
表 4.3 国产离子交换树脂型态分类、全名称、型号及结构对照表

型态	分类	全名称	型号	结构
凝胶型	强酸性	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	001	
	弱酸性	弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	111	
			112	
		弱酸性酚醛系阳离子交换树脂	122	
	强碱性	强碱性季胺 1 型阴离子交换树脂	201	

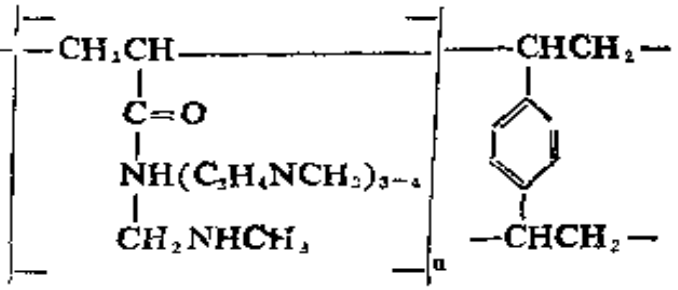
续表 4.3

型态	分类	全名称	型号	结构
凝胶型	弱碱性	弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	301	
		弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	303	
		弱碱性环氧系阴离子交换树脂	331	
	螯合性	螯合性胺羧基离子交换树脂	401	
大孔型	强酸性	大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	D001	

续表 4.3

型态	分类	全名称	型号	结构
大孔型	弱酸性	大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	D111	
	强碱性	大孔强碱性季胺Ⅰ型阴离子交换树脂	D201	
	强碱性	大孔强碱性季胺Ⅱ型阴离子交换树脂	D202	
	弱碱性	大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	D301	
		大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	D302	

续表 4.3

型态	分类	全名称	型号	结构
大孔型	弱碱性	大孔弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂	D311	

已知树脂的湿视密度和湿真密度即可计算树脂颗粒间的孔隙率或空隙容积：

$$\text{孔隙率}\,\% = \left(1 - \frac{D_a}{D_w}\right) \times 100\%$$

式中 D_a——树脂的湿视密度；

D_w——树脂的湿真密度。

离子交换树脂的内部孔的容积一般为百分之几十（单位为毫升/毫升或毫升/克），凝胶型树脂的比表面小于1米^2/克，大孔型树脂的比表面则为几米^2/克至几十米^2/克。

有时也可用树脂在某一密度溶液中的漂浮率表示其密度，如在10%食盐溶液（$\rho = 1.1$）中的漂浮率小于0.5%等。

3. 水分：树脂应保持一定的水分（约40～50%）以防龟裂。出厂树脂常用塑料袋密封包装，暂不使用的树脂应浸泡于水中保存。测树脂水分时，一般在105±1℃条件下烘干至恒重。

4. 膨胀性：树脂在水中的膨胀程度与交换基团类型及数量、相反离子类型、交联度及温度等因素有关。树脂的交联度愈小，孔容度愈大，吸水愈多，膨胀性则愈大；树脂的交换基团愈多，亲水性愈大，膨胀性也愈大；相反离子价数愈高，膨胀性愈小；同价离子的水化能力愈小，膨胀性愈小。因此，磺酸型树脂比羧酸型树脂的膨胀性要大得多，树脂从水溶液中所吸附的离子的水合能力愈大或水化离子半径愈大，膨胀性也愈大。

对强酸性阳离子树脂而言，氢型的膨胀率较盐型大，其顺序

表 4.4 国内外常见离子交换树脂型号对照表

国产型号	交换基团	日本	美国	英国	法国	苏联
强酸	磺酸基	DiaionK	AmberliteIR-120	Zeokarb 225	Allassion CS	KY-2
001		DiaionBK	Dowex50	Zerolite 215	Duolite C-20	SDB-3
		DiaionSK	NalciteHCR	Zerolite 225	Duolite C 21	SDV-3
		DiaionSK-1B	Nalcite1-16	Zerolite 325	Duolite C-25	
			PermutitQ	Zerolite 425	Duolite C-27	
			Lonacz40	Zerolite SRC	Duolite C-202	
大孔强酸	磺酸基	Diaion PK	Amberlite 200	Zerolite S-1104	Allassion AS	KY-2-12p
D001		Diaion HPK	Amberlite 252	Zerolite S-625	Duolitec-20HL	KY-23
			Amberlyst 15	Zerolite S-925	DuoliteC-26	
			AmberlystXN1004		Duolite C-261	
			AmberlystXN1005		DuoliteES-26	
			PermutitQX			
			Dowex 50W			
弱酸	羧酸基	DieionWK20	Amberlite IRC-50	Zeokarb 226	Allassion CC	KB-114
110			Bio-Rad 70	Zeokabb 236	Duolite CC	KM
				Zerolit 236		KP

续表 4.4

国产型号	交换基团	日　本	美　国	英　国	法　国	苏　联
大孔弱酸 D151、D152 720、725	羧酸基	DiaionWK10 DiaionWK11	AmberliteIRC-84 Permutit216 Dowex CCR-2 Ionac270 Ionac CC		DuoliteC-433	KB 3
强　碱 201×4 201×7	季胺基	Diaion SA-10A DiaionSA-10B Diaion SA-11A DiaionSA-11B Diaion SA-100 DiaionSA-101 神胶800 神胶801	Amberlite IRA-400 Amberlite CG-400 Amberlite IRA-401 Dowex 1 Permutit S Nalcite SBR Lonac A-540 Bio-Rad AG-1	DeAcidite FF DeAcidite IP DeAcidite SRA DeAcidite61-64 Zerolit FF Zerolit FX Zerolitp (IP) Zerolit FF(IP)	Allassion AG217 AllassionAR-12 Allassion AS Duolite A101 Duolite A104 Duolite A109 Duolite A121 Duolite A143	AB-17 AB-19
大孔强碱 D290 D296 D261	I型 季胺基	DiaionPA	Amberlite IRA-900 IRA-904, IRA-938 Ambersorb XE-352 Amberlyst A-26 A-27、XN-1001 XN-1006	DeAciditeK-MP ZerolitS-1095 S-1102 ZerolitK(MP) Zerolit MPF	Allassion AR-10 DuoliteA-140 A-161 DuoliteES-143 DuoliteES-161	AB-17II

续表 4.4

国产型号	交换基团	日　本	美　国	英　国	法　国	苏　联
大孔强碱 Ⅱ型 D206 D252	季胺基	DiaionPA404 DiaionPA406 DiaionPA408 DiaionPA410 DiaionPA420	AmberliteIRA-910 AmberliteIRA-911 AmberliteXE-224 AmberlystA-29 AmberlystNA-1002 Nalcite A651	ZerolitS-1106 ZerolitMPN	AllassionAR-20 AllassionDC-22 DuoliteA402c DuoliteA-160	AB-27П AB-29П
弱　碱 311 704	伯、仲、叔胺基		AmberliteIRA-45 Nalcite WBR	ZerolitH(IP) ZerolitM(IP) ZerolitM DeAciditeGIIJ	DuoliteES106 Duolite A114 DuoliteA303	AH-17 AH-18 AII-19 AII-20
大孔弱碱 D301 D390 D396 D351 709、 710A、B		DiaionWA-20 DiaionWA-21	AmberliteIRA-93 AmberliteIRA-94 AmberliteIRA-945 AmberlystA-21 AmberliystXE-1003 IonacA-320 DowexMWA-1 PermutitS-440	ZerolitMPH ZerolitS-1101	DuoliteA305 DuoliteES-308 DuoliteES-368	AH-80×77П
EDTA型 螯合树脂 D401	EDTA	Diaion CR-10	AmberliteIRC-718 Dowex A-1 Bio-Bhalex 100	ZerolitS-1006	DuoliteES-466	KT—1 KT—2 KT—3 KT—4 XKA—1

表 4.5 离子交换树脂转型时的体积变化

类 型	型 号	相 反 离 子	体积变化 (%)
强酸性	Amberlite IR-120	Na→H	+5以下
	Amberlite IR-112	Ca→Na、Na→H	+15、+5
	Dowex 50	Na→H	+5
弱酸性	Amberlite IRC-50	H→Na	+50 (+100, pH=10)
强碱性	Amberlite IRA-400	Cl→OH	+5以下
	Amberlite IRA-410	Cl→OH	+5以下
	DoweX-2	Cl→OH, Cl→SO_4^{2-}	+8、+3
弱碱性	AmberliteIR-45	OH→Cl, SO_4^{2-}	+25

为：$H^+ > Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Ag^+$。对强碱性阴离子树脂而言，可交换离子对膨胀率的影响顺序为：$F^- > CH_3COO^- > OH^- > HCO_3^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^-$, $OH^- > HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cr_2O_7^{2-}$。氢型弱酸性树脂和$OH^-$型弱碱性树脂在水中的离解度小，其膨胀性极微。但当转为盐型时，体积变化较大。因此，当树脂吸附不同离子会引起树脂体积的变化（表 4.5）。从表列数据可知，强酸性和强碱性树脂转型时的体积变化较小，而弱酸性和弱碱性树脂转型时的体积变化相当大。因此，设计和操作中应考虑树脂体积的变化，使用强酸性树脂和强碱性树脂较稳定。

5. 寿命：使用过程中树脂因反复经受膨胀收缩、磨损、溶解等而造成损耗。影响树脂寿命的主要因素为机械强度及稳定性。交联度、膨胀性和形状等因素对机械强度的影响最大。就热稳定性而言，阳离子树脂比阴离子树脂好，聚合树脂较缩合树脂好，盐型树脂较酸型或碱型树脂好。树脂在低温时会崩解，高温时会软化，此时皆失去交换能力。树脂是典型的不溶物质，但因含有低聚物和分解产物，仍有少量溶解，其溶解倾向如表 4.6 所示。因此，对强酸性和强碱性树脂而言，盐型树脂的溶解度极小，酸型或碱型树脂的溶解度较盐型大些；对弱酸性和弱碱性树

脂而言，盐型树脂的溶解度较大，酸型或碱型树脂的溶解度较小。缩合树脂，交联度小的树脂，苯酚型树脂的溶解度较大。实践中较常使用苯乙烯系的强酸性或强碱性聚合树脂。

表 4.6 离子交换树脂的溶解倾向

树脂类型	相反离子	溶解倾向
强酸性阳离子树脂	Na H	不溶 小
弱酸性阳离子树脂	Na H	大 小
强碱性阴离子树脂	Cl OH	不溶 小
弱碱性阴离子树脂	Cl OH	大 小

二、化学性能

1. 酸碱性：一般用测定 pH 滴定曲线的方法决定树脂的酸碱性，即在不同条件（水或中性盐溶液）下使树脂与溶液搅拌接触，用已知浓度的盐酸液滴定羟型阴树脂和用已知浓度的苛性钠溶液滴定氢型阳树脂，观察并记录pH 值的变化，作pH值与所用酸、碱量的关系曲线（图4.3），由曲线的形状即可判断树脂酸碱性的强弱。由实验可知，阳离子树脂交换基团酸性递降的顺序

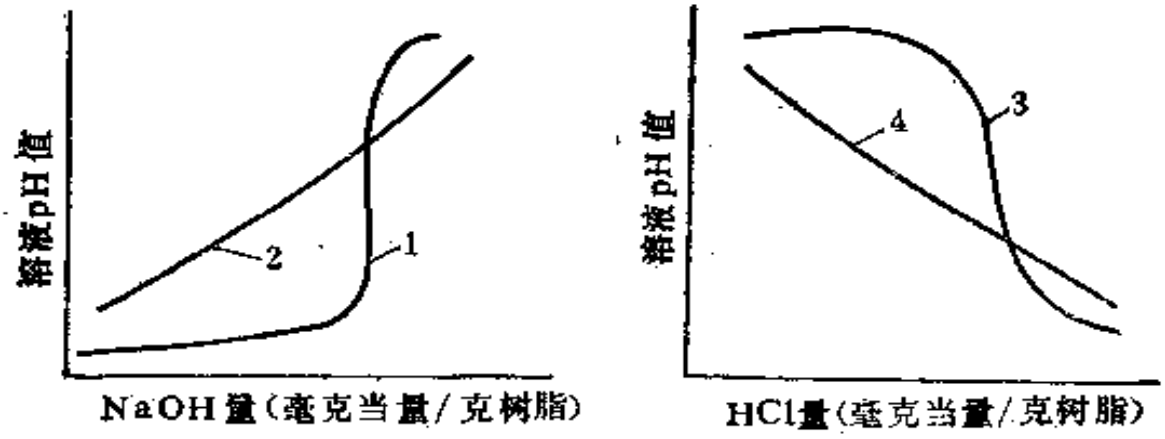


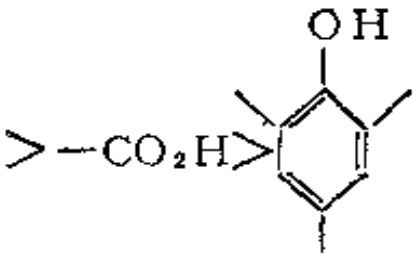
图 4.3 树脂的滴定曲线

1—强酸性树脂；2—弱酸性树脂；3—强碱性树脂；4—弱碱性树脂

为：

$$-SO_3H > -PO(OH)_2 \approx -P(O)H(OH)$$

磺酸　　膦酸　　亚膦酸



羧酸　　酚基

含磺酸基的强酸阳离子树脂类似于强酸，在pH为2～14的条件下几乎完全电离，盐型稳定，洗涤时不水解，转型时体积变化小，宜用于 pH 值变化大的阳离子交换过程。含季胺基团的强碱性阴离子树脂类似于强碱，在pH为0～12的条件下可完全电离，盐型稳定，转型时体积变化小，宜用于 pH 值变化大的阴离子交换过程。弱酸性树脂和弱碱性树脂则分别类似于弱酸和弱碱，溶液pH值对其电离有很大影响，盐型不稳定，易水解，转成盐型时体积变化大，只能用于 pH 值较窄的交换过程。因此，树脂的酸碱性愈强，其操作容量受pH值的影响愈小，树脂操作的pH值范围愈宽。

2．交换容量：树脂的交换容量分全容量和操作容量，用每克干树脂或每毫升湿树脂所交换的离子的毫克当量数表示。树脂的全容量是指单位体积（或重量）树脂所具有的交换基团的总数目（或可交换离子的总数），而与交换离子的类型、操作条件等因素无关。树脂的操作容量是指在某一操作条件下，单位体积(或重量)树脂中实际所交换的某种离子的总量，其数值与树脂中交换基团的数目、被吸附离子的特性和操作条件等因素密切相关。

操作容量分静力学容量和动力学容量。静力学容量是指静态吸附（如槽作业）时的树脂的操作容量。动力学容量是指动态吸附（如柱作业）时的树脂的操作容量。当交换基未完全解离或孔径太小，交换容量未完全利用时，操作容量小于全容量，但当树

脂粒度细，吸附现象显著时，操作容量可能高于全容量。

生产中常用动力学（即动态）吸附法，因此，动力学容量具有较大的实践意义。动力学操作容量分漏穿容量和饱和容量。测定动力学容量时，用浓度一定的吸附原液以给定的流速通过交换柱树脂床，以流出液中被吸附离子浓度对流出液体积作图得“S”曲线（图4.4），此曲线称为流出曲线（或吸附曲线）。图中V_0点对应的流出液体积为树脂床中残存的清水体积，V_B为流出液中刚

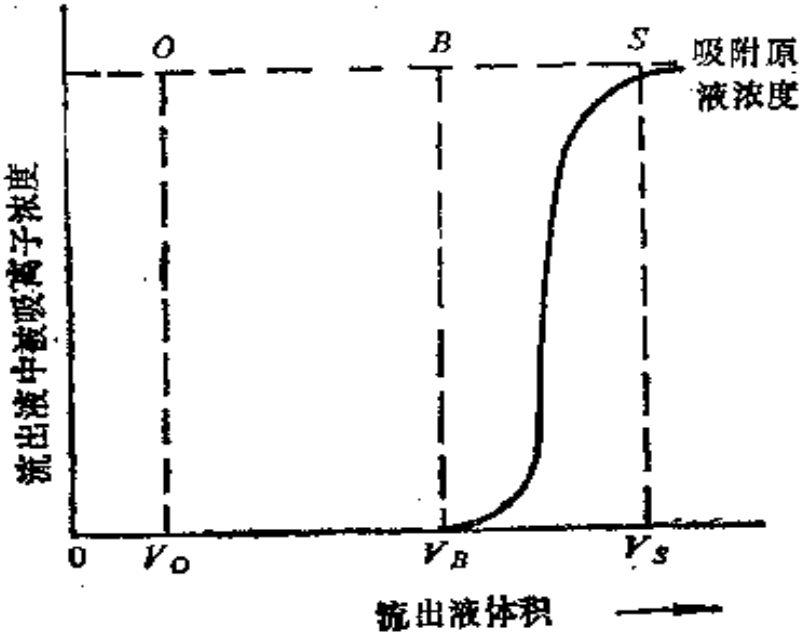


图 4.4 流出（吸附）曲线

出现被吸附离子（或达某一规定值）时的流出液体积，此点称漏穿点。当树脂床中的树脂为被吸附离子饱和时，流出液中被吸离子浓度等于原液中的被吸离子浓度（相当于图中点V_S）。因此，图中$V_OV_BBOV_O$对应的面积除以树脂床中树脂的重量或体积即为该操作条件下的漏穿容量，$V_OV_BSBOV_O$对应的面积除以树脂床中树脂的重量或体积即为该操作条件下树脂的操作（饱和）容量。

动力学吸附的漏穿点与饱和点皆与操作条件有关。“S”曲线的斜率表示离子交换速率，交换速率愈大，饱和体积与漏穿体积的差值愈小，吸附周期愈短。

严格地说，交换容量的意义仅限于典型的离子交换过程，而且随树脂的离子型式而异，计算结果须注明原来的树脂型式，尤

其是体积交换容量，交换前后的体积有时变化较大。交换树脂进行离子交换时常伴随有吸附现象，它是靠范德华引力吸引其他分子，且交换和吸附的界线有时难以区分，故有时将交换量和吸附量统称为全容量，将离子交换过程统称为离子交换吸附过程。

3．选择性：离子交换吸附的选择性表征被吸附离子与树脂间的亲和力的差异，常用选择性系数（分配系数或交换势）表示。一般认为它们之间亲和力的大小取决于该离子与树脂间的静电引力的强弱。因此，离子交换吸附的选择性与被吸附离子的类型、电荷数、浓度、水合离子半径，溶液 pH 值及树脂性能等因素有关。一般规律为：

1）常温稀水溶液（浓度小于 0.1 克分子）中，当离子浓度相同时，吸附能力随被吸附离子的价数的增大而增大，如$Th^{4+}>Re^{3+}>Cu^{2+}>H^{+}$。吸附无机酸时，吸附强度随酸根价数增大而增加；

2）常温稀水溶液中，当离子价数相同时，吸附亲和力随水合离子半径的减小而增大，如：

$$Tl^{+}>Ag^{+}>Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$$

$$Ba^{2+}>Pb^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}$$
$$>Co^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}>UO_2^{2+}$$

$$La^{3+}>Ce^{3+}>Pr^{3+}>Nd^{3+}>Sm^{3+}>Eu^{3+}>Gd^{3+}$$
$$>Tb^{3+}>Dy^{3+}>Ho^{3+}\cdots>Lu^{3+}$$

$$Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}$$

3）被吸附离子与溶液中电荷相反的离子或络合剂的络合能力愈大，其对树脂的亲和力愈小；

4）强碱性阴离子树脂的吸附序为：

$$SO_4^{2-}>C_2O_4^{2-}>I^{-}>NO_3^{-}>CrO_4^{2-}>Br^{-}>SCN^{-}$$
$$>Cl^{-}>HCO_3^{-}>CH_3COO^{-}>F^{-}$$

用三甲胺胺化的Ⅰ型和二甲基乙醇胺胺化的Ⅱ型树脂对 OH^{-} 的吸附差别较大，前者吸附率为：$Cl^{-}>HCO_3^{-}>CH_3COO^{-}>F^{-}\approx OH^{-}$，后者为$Cl^{-}>OH^{-}>CH_3COO^{-}>F^{-}$；

5）H^+，OH^-离子对树脂的亲和力与树脂性能有关。对强酸性树脂而言，H^+的亲和力介于Na^+与Li^+之间。对弱酸性树脂而言，H^+的亲和力甚至大于Tl^+。对强碱性树脂而言，OH^-的亲和力介于Cl^-与F^-之间，而OH^-对弱碱性树脂的亲和力则远较上述阴离子大，且树脂的碱性愈弱，其间的亲和力愈大；

6）使树脂膨胀愈小的被吸附离子，其对树脂的亲和力愈大；

7）吸附选择性随离子浓度和温度的上升而下降，有时甚至出现相反的顺序；

8）树脂的交联度愈大，其对不同离子的选择系数愈大。

从上可知，只有在稀水溶液中进行离子交换吸附才能获得较高的选择性，在高浓度（一般认为大于3摩尔/升）溶液中，水化不充分，可出现相反吸附顺序。

4.3 离子交换吸附的化学过程

离子交换法可分为简单离子交换分离法和离子交换色层分离法。前者可采用选择性吸附或选择性淋洗两种方法来实现，一般是将这两种方法结合起来而以选择性吸附为主，它主要用于从稀溶液中提取有用组分，进行有用组分分离、水的净化和废水处理。离子交换色层分离法主要用于性质十分相近、仅靠简单离子交换无法分离的元素的分离(如稀土元素的分离)。

淋洗是吸附的逆过程，用于解吸树脂上被吸组分的溶液称为淋洗剂，淋洗所得的含目的组分的溶液称为淋洗液。淋洗时可采用无机淋洗剂或有机淋洗剂，前者是无机酸、碱、盐的水溶液，用于简单离子交换法，后者是有机络合剂，常用于稀土元素分离过程。

离子交换树脂是一种聚合电解质，当其与水溶液接触时，树脂交换基团上的可交换离子即电离并与溶液中电荷符号相同的离子进行交换。交换反应为可逆反应，服从质量作用定律。如氢型的阳离子树脂的交换反应为：

$$\overline{R-H}+M^{+}\rightleftharpoons\overline{R-M}+H^{+}$$

式中化学式上方有横线者为树脂相，无横线者为液相，以后均同。R为树脂相的固定离子。为简便起见，略去R及电荷符号，则交换反应为：

$$\overline{H}+M\rightleftharpoons\overline{M}+H$$

若M为$+n$价，则平衡式为：

$$\overline{H}+\frac{1}{n}M\rightleftharpoons\frac{1}{n}\overline{M}+H$$

以两相中的离子浓度表示的离子交换平衡常数为：

$$K_{\frac{M}{n}-H}=\frac{[\overline{M}]^{\frac{1}{n}}\cdot[H]}{[M]^{\frac{1}{n}}\cdot[\overline{H}]}$$

$K_{\frac{M}{n}-H}$表征M离子对树脂的亲和力。因此，又可称为离子交

表 4.7 阳离子交换的选择系数*Dowex*50 × %

金属离子	选择系数			金属离子	选择系数		
	$x=4$	$x=8$	$x=16$		$x=4$	$x=8$	$x=16$
Li^{+}	1.00	1.00	1.00	Cu^{2+}	3.29	3.85	4.46
H^{+}	1.32	1.27	1.47	Cd^{2+}	3.37	3.88	4.95
Na^{+}	1.58	1.98	2.37	Ni^{2+}	3.45	3.93	4.06
NH_4^{+}	1.90	2.55	3.34	Be^{2+}	3.43	3.99	6.23
K^{+}	2.27	2.90	4.50	Mn^{2+}	3.42	4.09	4.91
Rb^{+}	2.46	3.16	4.62	Ca^{2+}	4.15	5.16	7.27
Cs^{+}	2.67	3.25	4.66	Sr^{2+}	4.70	6.51	10.10
Ag^{+}	4.73	8.51	22.99	Ba^{2+}	7.47	11.50	20.80
Tl^{+}	6.71	12.40	28.50	Pb^{2+}	6.56	9.91	18.0
UO_2^{2+}	2.36	2.45	3.34	Cr^{3+}	6.6	7.60	10.5
Mg^{2+}	2.95	3.29	3.51	La^{3+}	7.6	10.70	17.0
Zn^{2+}	3.13	3.47	3.78	Ce^{3+}	7.5	10.60	17.0
Co^{2+}	3.23	3.74	3.81				

换反应的选择系数。表4.7和表4.8分别列举了某些阳离子和阴离子的选择系数。

当树脂和溶液中的离子达交换平衡时，可用分配系数D表示目的组分在两相中的分配情况：

$$D=\frac{[\overline{M}]}{[M]}\left(\frac{\text{毫摩/克干树脂}}{\text{毫摩/毫升溶液}}\right)$$

$$=\left(K_{\frac{M}{n}-H}\cdot\frac{[\overline{H}]}{[H]}\right)^{n}$$

表 4.8 阴离子交换的选择系数

阴离子	选择系数		阴离子	选择系数	
	Dowex-1	*Dowex*-2		*Dowex*-1	*Dowex*-2
Cl^-	1.00	1.00	HSO_3^-	1.3	1.3
OH^-	0.09	0.65	NO_3^-	3.8	3.3
F^-	0.09	0.13	NO_2^-	1.2	1.3
Br^-	2.8	2.3	$H_2PO_4^-$	0.25	0.34
I^-	8.7	7.3	CNS^-		18.5
ClO_4^-		3.2	CN^-	1.6	1.3
BrO_3^-		1.01	HCO_3^-	0.32	0.53
IO_3^-		0.21	$HCOO^-$	0.22	0.22
HSO_4^-		6.1	CH_3COO^-	0.17	0.18

某一操作条件下两组分的分离情况可用分离因数β表示，它是某一操作条件下被吸离子的分配系数之比：

$$\beta_{1/2}=\frac{D_1}{D_2}=\frac{[\overline{M}_1]\cdot[M_2]}{[M_1]\cdot[\overline{M}_2]}$$

β值愈大于或愈小于1时，M_1与M_2愈易分离；$\beta=1$时，则无法用离子交换法将其分离。

离子交换吸附过程包括吸附、洗涤、淋洗，冲洗和转型等作业，各作业的有关因素均影响交换吸附过程的技术经济指标，除离子交换树脂的质量和交换设备等影响因素外，影响过程的主要因素为吸附原液的性质、吸附作业条件和淋洗作业条件。

一、吸附原液的性质

1．悬浮物及胶体物质的含量：清液吸附的原液应预先用澄清过滤等方法除去固体悬浮物和某些胶体物质，否则会堵塞树脂孔隙，增加压头损失，胶体物质会堵塞和覆盖树脂，由于条件变化，还可能沉积于树脂微孔中，降低交换速率使树脂中毒。矿浆吸附时也须预先用分级的方法除去粗砂，使稀矿浆的浓度和密度适于矿浆吸附的要求。

2．被吸组分的浓度：离子交换吸附法一般适于处理稀溶液，被吸组分含量低时比较有利。若原液中被吸组分浓度高于0.1～0.5N时，常用树脂的交换容量很难满足要求，此时一次投入的树脂量大，使用周期短，操作费用高。

3．干扰离子浓度：原液中与被吸组分同类型离子的种类太多和浓度高时会降低树脂的操作容量，其中高价金属离子（如Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}等）及各种络离子的不良影响更大。氧化剂（Cl_2、H_2O_2、O_2、H_2CrO_4等）和还原剂（$Na_2S_2O_3$、Na_2SO_3等）也会干扰树脂的使用。

4．pH值：原液的pH值不仅影响树脂的交换能力，而且影响被吸组分的存在形态，如Cr^{6+}在碱性介质中主要呈CrO_4^{2-}形态存在，在微酸性介质中则以$Cr_2O_7^{2-}$形态存在。因此，原液pH值对树脂的选用和交换容量的影响较大。

二、吸附作业条件

1．交换柱：被吸组分在柱中交换重复的次数与柱的高度有关，树脂的利用率一般随柱高的增大而上升，开始上升快，后来上升慢。在高柱、低流速条件下的交换量较大。因此，小型实验用交换柱的柱高与柱径之比一般为20～30：1，大型柱的高径比以4：1为宜，因柱太高既影响树脂利用率又增加压头损失。

2．流速：吸附流速可以线速度和空间流速表示。吸附线速度为吸附原液在整个柱截面上的流速：

$$U=\frac{Q}{S}$$

式中 U——线速度（米/时）；

Q——通过交换柱的原液体积（米^3/时）；

S——交换柱的内截面积（米^2）。

空间流速是单位时间内流经单位树脂的原液平均体积，有时称为比体积（SV）或层体积（BV）：

$$U_S = \frac{Q}{V}$$

式中 U_S——空间流速（米^3/米^{3}树脂·时）；

Q——通过交换柱的原液体积（米^3）；

V——交换柱内的树脂体积（米^3）。

U与U_S的关系为：

$$U_S = \frac{U}{h_1}$$

式中 h_1——交换柱内树脂床的高度(米)。

离子交换速度取决于离子扩散速度，而膜扩散速度与流速有关。适当提高流速，有利于膜扩散，可提高产能，但随着流速增大，树脂床的压头损失也增大。通常强酸、强碱树脂的交换速度较大，可用较高的流速，但弱酸、弱碱树脂的交换速度较慢，一般需用较低的流速。流速应与原液浓度、柱高相适应。通常空间流速为5～40米^3/米^{3}树脂·时，浓度低用高流速，浓度高用低流速。在整个吸附过程中要保持流速稳定。

3．温度：吸附温度影响原液的粘度、交换速度。温度高，交换速度快，效率高，但在室温下影响不明显。在不引起树脂氧化、热破坏的条件下，提高吸附温度对交换有利。苯乙烯强酸树脂的耐氧化性能较好，使用温度可以高些。酚醛树脂的耐温性能稍差。而阴离子树脂上的氮原子易氧化，耐氧化性能很差，使用温度一般不超过60℃。

三、淋洗作业条件

1．淋洗剂的选择：淋洗剂的选择不仅关系到树脂的再生效果、淋洗结果，而且关系到淋洗液的处理和利用。为了使被吸组分较完全地淋洗下来，通常要求淋洗剂对被淋洗的饱和树脂应有

较大的亲和力，能破坏被吸组分所生成的络合物，对被吸组分有更强的络合能力或使被吸组分转变为不被树脂吸附的离子形态，从而使被吸组分从饱和树脂上淋洗下来。淋洗剂对被吸组分的淋洗过程实质上是淋洗剂中有关离子从饱和树脂上将被吸组分"挤"和"拉"下来的过程。

通常强酸树脂采用盐酸或硫酸液淋洗，而盐酸的淋洗效果较硫酸好。强碱树脂可用氯化钠与氢氧化钠混合液，硝酸铵与硝酸混合液、碳酸氢钠、硫氰化钠、硫化钠等溶液淋洗。弱酸树脂可用盐酸或硫酸淋洗，也可用铵盐淋洗。弱碱树脂可用碱（苛性钠、碳酸钠，碳酸氢钠、氨水）淋洗。

2．淋洗剂浓度：在一定范围内，淋洗效率随淋洗剂浓度的增大而提高，常用的淋洗剂浓度约1～10%。随淋洗剂浓度的增大，树脂体积会收缩脱水，使树脂层紧缩，而在冲洗阶段树脂又重新溶胀，易引起树脂破裂。因此，应据具体条件选定淋洗剂浓度，不可太高，一般不大于10%。

为节省试剂，淋洗过程中可根据情况改变淋洗剂浓度，即初期和后期可以稍稀、中期稍浓，也可采用变浓梯度淋洗，即采用逐级增浓返回的淋洗方法，可以提高淋洗效率和提高合格液中目的组分的浓度。

3．淋洗流速：为了使淋洗剂与树脂充分接触，提高淋洗效率，一般淋洗流速比吸附流速低，淋洗空间流速约3～6米^3/米^{3}树脂·时，淋洗剂用量常为4～8倍于饱和树脂体积。

4．淋洗方式：淋洗可采用柱外淋洗和柱内淋洗两种方式，柱内淋洗又可分为同流淋洗和逆流淋洗两种。一般柱内淋洗效率高于柱外淋洗，柱内逆流淋洗效率高于柱内同流淋洗效率。

5．淋洗温度：提高淋洗温度可以强化淋洗过程，提高淋洗效率，但受树脂热稳定性的影响，淋洗温度应控制在一定范围内。树脂的热稳定性与型式有关，一般盐型较酸型或碱型稳定，钠型磺化聚苯乙烯阳树脂可在150℃下使用，其氢型只能在100～120℃下使用，酚醛阳树脂只能在温水中使用，阴树脂的热稳定

性较差。羟基缩聚树脂的使用温度不应超过30℃，聚苯乙烯类不应超过50～60℃，氯型可在80～100℃下使用。

现以离子交换法提取铀、钨、净化铝和制备高纯水为例，说明离子交换的化学过程。

一、强碱性阴离子树脂吸附铀

铀在硫酸浸出液中呈多种离子形态存在，浸出液中的大部分杂质呈阳离子形态存在，加之铀的浓度常为0.5～1.0克/升，故常用强碱性阴离子交换树脂从硫酸浸出液中吸附铀，其反应为：

$$2\overline{R-Cl}+SO_4^{2-}\rightleftharpoons\overline{R_2SO_4}+2Cl^-$$

$$2\overline{R_2SO_4}+UO_2(SO_4)_2^{2-}\rightleftharpoons\overline{R_4UO_2(SO_4)_3}+SO_4^{2-}$$

$$2\overline{R_2SO_4}+UO_2(SO_4)_3^{4-}\rightleftharpoons\overline{R_4UO_2(SO_4)_3}+2SO_4^{2-}$$

$$\overline{R_2SO_4}+2HSO_4^-\rightleftharpoons2\overline{RHSO_4}+SO_4^{2-}$$

多数杂质在浸出液中呈阳离子存在，不被吸附，但铁、磷、砷和钒例外，三价铁可形成络阴离子：

$$Fe^{3+}+nSO_4^{2-}\longrightarrow Fe(SO_4)_n^{(2n-3)-}\qquad(n=1,\ 2,\ 3)$$

磷、砷、钒呈$H_2PO_4^-$、$H_2AsO_4^-$、VO_3^-形态存在，可被吸附，但因其含量小，一般影响不大，故采用强碱性阴离子树脂吸附铀的选择性高。

常用氯化物或硝酸盐的中性液或酸性液作淋洗剂，较常用的是硝酸盐的酸性液，淋洗反应为：

$$\overline{R_4UO_2(SO_4)_3}+4NO_3^-\rightleftharpoons4\overline{R-NO_3}+UO_2^{2+}+3SO_4^{2-}$$

柱内同流淋洗时所得淋洗液常分成几部分，合格液送后续处理，贫液返回淋洗。采用柱内逆流淋洗只得到合格液，可减少淋洗液体积和提高淋洗效率。

二、强碱性阴离子树脂吸附钨

苛性钠溶液浸出含钨原料时，钨呈钨酸钠形态转入浸出液中，磷、砷、硅分别呈PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、SiO_3^{2-}形态存在于浸液中。由于钨酸根对强碱性阴离子树脂的亲和力大于磷、砷、硅离

子对树脂的亲和力，故吸附时有较高的选择性。树脂饱和后，可用氯化铵与氢氧化铵的混合液进行淋洗。过程反应为：

$$\overline{2R-Cl}+Na_2WO_4 \rightleftharpoons \overline{R_2WO_4}+2NaCl$$

$$\overline{R_2WO_4}+2NH_4Cl \rightleftharpoons \overline{2R-Cl}+(NH_4)_2WO_4$$

此法除磷、砷、硅的效率可达95%以上，三氧化钨的回收率可达97%以上。

此法无法分离钨和钼，因其亲和力相近。

三、弱酸性阳离子树脂净化钼

氨浸辉钼矿焙砂或氧化钼可得钼酸铵浸出液，而铜、铁、锰、镁、镍、钴等杂质呈阳离子形态存在，如$Fe(NH_3)_6^{3+}$、$Cu(NH_3)_4^{2+}$、$Zn(NH_3)_4^{2+}$等，由于杂质含量少，钼含量高，可采用弱酸性阳离子树脂吸附浸液中的阳离子杂质，使钼留在流出液中，从而使钼与杂质组分分离。吸附于树脂上的阳离子杂质可用适当浓度的盐酸或硫酸淋洗，然后用氢氧化铵将树脂转为铵型而重新用于吸附。

四、制备高纯水

离子交换技术的一个重要用途是制备高纯水、净化饮用水。制备高纯水的典型流程如图4.5所示。未处理的原水除含H^+、OH^-

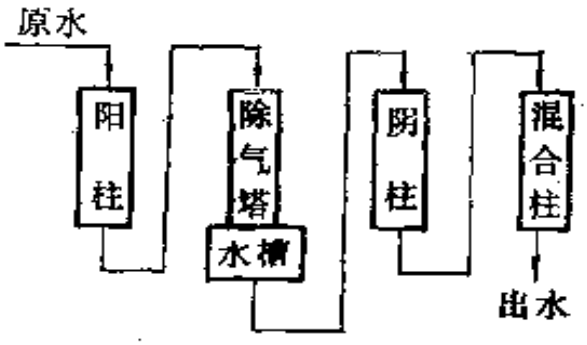


图 4.5 制备离子交换水典型流程

阳柱—内装强酸性阳离子树脂（H型）；

阴柱—内装强碱性阴离子树脂（OH型）；

混合柱—内装充分混匀的阳离子树脂和阴离子树脂；

除气塔—空气吹入式填料塔或筛板塔

离子外，还可能含有Na^+、NH_4^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Al^{3+}及痕量的Zn^{2+}等阳离子及Cl^-、SO_4^{2-}、HPO_4^{2-}、HCO_3^-、NO_3^-、NO_2^-、HS^-、F^-、PO_4^{3-}、$HSiO_3^-$等阴离子。在自来水中则以Ca^{2+}、Cl^-为主。当原水通过阳柱时，交换反应为：

$$\overline{H} + Na^+ \rightleftharpoons \overline{Na} + H^+$$

$$2\overline{H} + Ca^{2+} \rightleftharpoons \overline{Ca} + 2H^+$$

……

因此，阳柱出水一般呈酸性或弱酸性。交换下来的H^+还与水中的HCO_3^-、CO_3^{2-}作用：

$$H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

$$2H^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

反应生成的CO_2经除气塔除去。除去CO_2后的原水进入阴柱。在阴柱中的交换反应为：

$$\overline{OH} + Cl^- \rightleftharpoons \overline{Cl} + OH^-$$

$$\overline{2OH} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \overline{SO_4} + 2OH^-$$

……

交换下来的OH^-与H^+结合成水。因此，阴柱出水接近中性或呈弱碱性。原水经阳柱和阴柱后，大部分杂质离子已被树脂吸附，残存的少量杂质离子再经混合柱进一步净化和中和酸度。从混合柱出来的水的电导率一般为$5\times10^{-7}\sim5\times10^{-8}$欧姆$^{-1}$·厘米$^{-1}$，pH值为7左右，一般蒸馏水的电导率为$10^{-5}$欧姆$^{-1}$·厘米$^{-1}$左右，故离子交换水较蒸馏水纯得多。

经一定时间后，交换柱的净化能力下降，此时应及时进行再生处理。再生时先用清水逆洗以除去污泥和悬浮物等杂质，然后用2N盐酸再生阳树脂，用2N苛性钠再生阴树脂。混合柱中的阳树脂和阴树脂可利用其密度差先用漂洗法将其分开，当密度差小时可用盐水使其分开，然后用酸和碱分别将其再生为H型和OH型。

制备高纯水应按阳柱→阴柱→混合柱的顺序进行。若原水先进阴柱，交换下来的OH^-离子可能与Ca^{2+}、Mg^{2+}离子生成沉淀，同时强碱阴树脂对水中悬浮物、有机物比较敏感，价格也较高，故一般采用先阳后阴的顺序。在实验室可将蒸馏水直接通过混合柱而制得高纯水。

4.4 活性炭及其吸附机理

4.4.1 吸附净化法

吸附净化法是从稀溶液中提取、分离和富集有用组分或有害组分的常用方法之一，工业上常用的吸附剂有活性炭、磺化煤及某些天然吸附剂（如软锰矿、磷灰石、高岭土、沸石等）。活性炭目前主要用于提取金银，天然吸附剂主要用于水的净化、废水处理。

吸附净化法的原则流程与离子交换法相似，主要包括吸附和解吸两个基本作业。

1847年就发现活性炭可从溶液中吸附贵金属，1880年开始用活性炭从含金溶液中回收金，但当时只能从澄清液中吸附金，而且活性炭不返回使用，故无法代替广泛使用锌置换工艺。1934年人们用活性炭直接从矿浆中吸附金银，直至1952年，J.B.扎德拉(Zadra)等用热的氰化钠和氢氧化钠的混合液成功地从载金炭上解吸金银，才使炭浆法提金工艺趋于完善。1961年开始小规模用于美国科罗拉多州的卡尔顿选厂，完善的炭浆提金流程于1973年首先用于美国南达科他州的处理量为2250吨/日的霍姆斯特克选厂。从此以后，国外相继建立了多座炭浆提金厂。1985年我国自行设计的灵湖金矿、赤卫沟金矿两个炭浆厂相继投产，至今已建成了十座炭浆提金厂。

活性炭除用于吸附金银外，还可从稀的氰化物溶液中吸附铂、钯、锇，也能吸附铷、钐、钇等元素，甚至可从酸性液中选择性地分离铼和钼。此外，活性炭广泛地用于废水净化，化学分析等领域。

4.4.2 活性炭及其性能

活性炭是将固态碳质物质（如煤、木料、硬果壳、果核、糖、树脂等）于隔绝空气的条件下经受高温（约600～900℃）炭化，然后在400～900℃条件下用空气、二氧化碳、水蒸气或其混合气体氧化活化后的多孔物质。因此，活性炭的制备可分为炭化和活化两个阶段。炭化阶段可使炭以外的物质挥发，氧化活化阶段可烧去残留的挥发物质以产生新的孔隙和扩充原有的孔隙，改善微孔结构，增加其吸附活性。低温(400℃)活化的炭为L—炭，高温(800℃)活化的炭为H—炭。H—炭须在惰性气氛中冷却，否则会转变为L—炭。

活性炭的吸附性能取决于氧化活化时的气体的化学性质及其浓度，活化温度，活化程度和炭中无机物组成及其含量等因素，而主要是由活化气体的性质和活化温度决定。活化温度对用氧活化的糖炭性质的影响如表4.9所示。活性炭的表面积是衡量其吸附活性的主要技术指标之一。从表4.9可知，糖炭的表面积随活化温度的提高而显著增大。活化温度愈高，残留的挥发物质挥发愈完全，微孔结构愈发达，表面积和吸附活性愈大。活性炭中含有相当数量的氢和氧，可以认为它们是呈表面络合物形态与炭化学键合的，糖炭中氢和氧的含量随活化温度的提高而下降。由于随着活化温度的提高，更多的挥发物质被除去，故炭中的灰分随活化温度的提高而增大。活性炭中的灰分主要由K_2O、Na_2O、CaO、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3、P_2O_5、SO_3、Cl^-等组成。灰分含量对活性炭性能有很大影响，即使灰分含量变化几个单位，也将显著改变活性炭的吸附活性。灰分含量愈高，活性吸附表面积愈小，吸附活性愈低。一般可用盐酸或氢氟酸（如1～1%HCl或HF)浸泡，然后水洗的方法除去或降低活性炭的灰分。活性炭的灰分与其原料来源有关。一般认为用蔗糖制得的活性炭的灰分含量最低。

试验表明，在有氧存在的条件下，活性炭与水溶液接触时会产生水解吸附，使水溶液的pH值升高或降低（表4.10），活性炭

表 4.9 活化温度对用氧活化的糖炭性质的影响

项目	活化温度（°C）			
	400	550	650	800
组成（%）：	L—炭			H—炭
碳	75.7	85.2	87.3	94.3
氧	19.0	10.4	7.4	3.2
氢	3.2	2.7	2.1	1.5
灰分	0.7	1.3	1.4	(1.2)
表面积，米²/克（Bet法测定）	40	400	390	480
水悬浮液的pH值	4.5	6.8	6.7	9.0
吸附量(微克当量/克)，NaOH	340	159	158	23
HCl	39	155	169	265

水悬浮液的pH值随其活化温度的提高而增大。活性炭对酸或碱的吸附与其水悬浮液的pH值有关，使蒸馏水的pH值降低的活性炭对碱的吸附能力较强，使蒸馏水的pH值升高的活性炭对酸有较强的吸附能力。试验还表明，氧分压对活性炭的吸附特性有很大的影响（图4.6）。因此，活性炭的吸附特性可能是氧压的函数。此外，某些活性炭具有还原性能或氧化性能，可使溶液中的

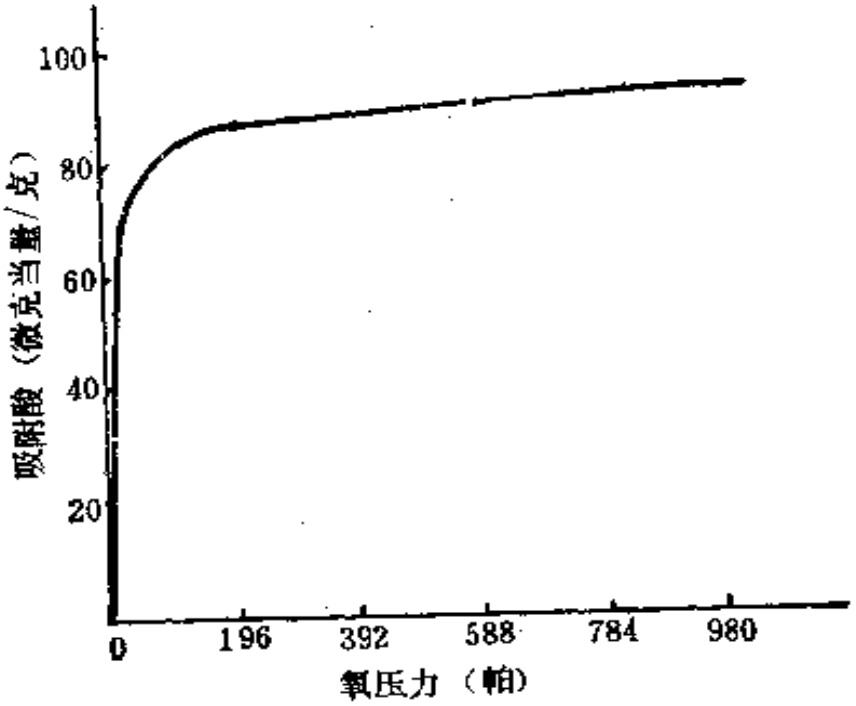


图 4.6 氧分压对H—炭吸附盐酸的影响

某些离子还原为金属并析出酸或使某些离子氧化。

活性炭的机械强度与其原料来源及炭化温度有关，当炭化温度超过700℃时，其机械强度将显著增大。

4.4.3 活性炭的吸附机理

活性炭从清液或矿浆中吸附物质组分的机理目前尚不统一，为了解释这一现象，曾提出过各种吸附模式，综合起来可将其分为三类：

1．物理吸附说

认为活性炭从溶液中吸附物质组分完全是由范德华力引起的，因为活性炭晶体是由一些平面组成的，在每一平面上碳原子呈六方形格子排列，每个碳原子以共价键与相邻的三个碳原子结合在一起，微晶由多个这样的平面构成，这些平面的直径和堆积高度一般小于100Å。炭化后通入氧化性气体活化时，气体将同晶格中不同部位的碳原子发生反应，生成的一氧化碳或二氧化碳气体将逸出，晶格中因缺少碳原子而形成空隙或空穴，故在微晶的边缘、空隙或空穴处具有不饱和键，具有很大的吸附活性。活性炭的空隙度愈高，表面积愈大，晶格中的活性吸附点就愈多，吸附活性则愈大。其反应可表示为：

$$H_2O + C_x \longrightarrow H_2 + CO + C_{x-1}$$

$$CO_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-1}$$

$$O_2 + C_x \longrightarrow 2CO + C_{x-2}$$

$$2O_2 + C_x \longrightarrow 2CO_2 + C_{x-2}$$

2．电化学吸附说

认为氧与活性炭悬浮液接触时被还原为羟基并析出过氧化氢，而炭为电子给予体，使其带正电，故可吸附阴离子。其反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 2e \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^-$$

$$C - 2e \longrightarrow C^{2+}$$

也有人认为H-炭表面具有明显的醌型结构，L-炭则具有氢醌结构，在500～700℃区间活化的炭则兼有这两种结构。它们象

可逆氢电极一样，在氧化介质中，氢醌结构转变为醌结构，使活性炭带正电，可吸附阴离子。反之，则醌结构转变为氢醌结构，活性炭带负电，可吸附阳离子。

3．双电层吸附说

用活性炭从氰化液中吸附金银时发现，活性炭吸附氰化金，银的吸附曲线与炭表面的ζ电位曲线相似。炭的ζ电位为负值，而且发现只有吸附氰化银后才能吸附Na^+、Ca^{2+}离子，而Na^+、Ca^{2+}离子的吸附又可增加氰化银离子的吸附。因此，认为是氰化银先吸附于活性炭的晶格活化点上，Na^+、Ca^{2+}离子作为配衡离子吸附于紧密扩散层，而Na^+、Ca^{2+}离子的吸附又可使其余的氰化银离子吸附，从而增加氰化银的吸附量。

上述有关活性炭吸附机理的假说皆基于某些实验提出来的，均可说明某些实验结果，但实际上并非那样单一，吸附现象是复杂的，很可能是几种机理同时起作用。活性炭本身也不是单一元素碳的无定形体，而是一种复杂的有机聚合体。

4.5 离子交换吸附工艺

4.5.1 树脂的选用

实际应用中要求树脂具有尽可能高的交换容量、高的机械强度，能耐干湿冷热变化，耐酸碱胀缩，能抗流速磨损；有较高的化学稳定性，能耐有机溶剂、稀酸、稀碱、氧化剂和还原剂等；选择性和再生性能好；结构性能好，孔径、孔度合适，比表面积大，抗污染性能好等。为满足上述基本要求，选用树脂（种类、交换基团和离子型式）时一般应遵循下列原则：

1．根据目的组分在原液中的存在形态选择树脂的种类，如目的组分呈阳离子形态则选用阳离子交换树脂，反之则须选用阴离子交换树脂；

2．交换能力强、交换势高的离子，因淋洗再生较困难，应选用弱酸性或弱碱性树脂。在中性或碱性体系中，多价金属阳离子对弱酸性阳离子树脂的交换能力较强酸性树脂强，用酸很易淋

洗；

3．对树脂交换基团作用较弱的无机酸离子，如离解常数较小（pK值大于5）的酸与弱碱树脂成盐后水解度很大，同时还应考虑价数，离子大小及结构因素。此时应选用强碱性树脂；同理，对交换基作用较弱的阳离子应选用强酸性树脂（表4.10）；

表 4.10　阴离子树脂对某些无机酸的作用

酸	PK(25℃)	作用难易	
		弱碱	强碱
HCl	−6.1	易	易
HNO_3	−1.34	易	易
H_2SO_4	PK_1 −3　PK_2 1.9	易	易
H_3PO_4	PK_1 2.2, PK_2 7.2, PK_3 12.36	易	易
H_3BO_3	PK_1 9.24, PK_2 12.74, PK_3 13.80	不	能
H_2SiO_3	PK_1 9.77, PK_2 11.80	不	能
H_2CO_3	PK_1 6.38; PK_2 10.25	不	能
H_2S	PK_1 6.88 PK_2 14.15	不	能
HCN	9.21	不	能

4．中性盐体系中选用强酸或强碱树脂；

5．彻底除去微量离子时应采用强性树脂，含量较高或要求选择性高时可选用弱型树脂；

6．中性盐体系使用盐型树脂，体系pH值不变，有利于平衡。酸性或碱性体系中应选用羟型或氢型树脂，反应后生成水有利于交换平衡。有盐存在需单独除去酸或碱时，可使用弱碱或弱酸树脂，否则交换后系统中的盐会继续交换生成酸或碱，对平衡不利。使用混合柱时，生成的酸、碱可逐步中和除去；

7．聚苯乙烯型树脂的化学稳定性比缩聚树脂高，阳离子树脂的化学稳定性较阴离子树脂高，阴离子树脂中，以伯、仲、叔胺型弱碱性阴树脂的化学稳定性最差。最稳定的是磺化聚苯乙烯树脂；

8．树脂的孔度包括孔容和孔径二部分内容。凝胶型树脂的孔度与交联度有密切的关系，溶胀状态下的孔径约为数十埃。大

孔型树脂内部含有真孔和微孔两部分，真孔为数万至数十万埃，它不随外界条件而变，而微孔较小，随外界条件而变，一般为数十埃。一般所用树脂的孔径应比被交换离子横截面积大数（3～6）倍。

4.5.2 树脂的预处理

出厂树脂皆含有合成过程中生成的低聚合物、反应试剂等有机物和无机物杂质。因此，使用前必须对树脂进行预处理。先将树脂放入水中浸泡24小时让其充分膨胀，再用水反复漂洗以除去色素，水溶性杂质和灰尘等，将水排净后再用95%乙醇浸泡24小时以除去醇溶性杂质，将乙醇排净后用水将乙醇洗净。经充分溶胀并除去水溶性和醇溶性杂质后的树脂，用湿筛或沉降分级法得到所需粒级的树脂。出厂树脂一般为盐型(Na型或Cl型)，使用前还需除去酸溶性和碱溶性杂质。若为阳离子树脂可先用2NHCl浸泡2～3小时，将盐酸液排净后用水洗至pH为3～4，再用2NNaOH溶液浸泡，然后水洗至pH为9～10即可贮存使用。若为阴离子树脂，则按2NNaOH→水→2NHCl→水的顺序处理，以除去碱溶性和酸溶性杂质，最后水洗至pH＝3～4。处理后的树脂用水浸泡贮存，使用时根据分离对象和要求转成所需要的离子类型，如吸附铀时转变为$-SO_4^{2-}$型。为使转型完全，所用酸、碱体积常为树脂体积的5～10倍。

4.5.3 吸附方法

离子交换吸附操作分柱作业（动态法）和槽作业（静态法）两种形式。柱作业时采用固定床或移动床，此时被吸附离子浓度差不仅存在于树脂和溶液的接触表面，而且存在树脂相和液相内部。槽作业时可用搅拌槽或流化床，此时树脂和溶液不断进行混合，被吸附离子浓度差仅存在于树脂和溶液的接触表面，而在树脂相或液相内部，被吸附离子的浓度相同。根据吸附原液中矿粒含量的多少又可将吸附作业分为清液吸附和矿浆吸附。固定床仅用于清液吸附。

一、清液吸附

固定树脂床吸附：固定树脂床吸附塔的结构如图4.7所示，其主体是一个高大的圆柱体，底部装有冲洗水布液系统，上部装有吸附原液和淋洗剂的布液系统。塔的大小取决于生产能力，塔的外壳一般由碳钢制成，内衬防腐蚀层。每一吸附循环所需塔数决定于塔中固定树脂床的高度及一系列操作因素。每塔的树脂床高度约为塔高的三分之二，它决定于一定操作条件下被吸组分的交换吸附带高度，一般由试验决定。影响交换吸附带高度的主要因素为树脂性能、被吸组分性质、浓度及吸附流速等。对一定的树脂和吸附原液而言，交换吸附带高度主要决定于吸附流速。求吸附带高度的方法是将吸附原液以某一流速通过吸附塔，以树脂饱和度为纵坐标，以从上往下计的树脂床高度为横坐标作吸附曲线（图4.8）。树脂刚饱和的那层树脂至刚漏穿的那层树脂间的树脂床高度称为该组分在该操作条件下的交换吸附带高度，以L_0表示。若吸附塔中的树脂床高度为L_0，则首塔饱和时，2#塔刚漏穿，3#已淋洗完毕准备投入吸附，因此，整个吸附循环最少需三个塔（备用塔除外）。若吸附塔中树脂床高度为$\frac{1}{2}L_0$，则吸附作

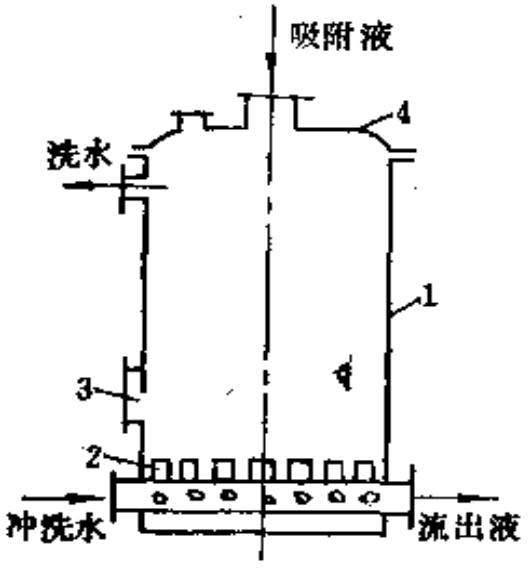


图 4.7 固定床吸附塔

1—壳体；2—过滤帽；3—人孔；4—圆形盘

似地等于长方形$bcde$的面积：$Q=q\cdot B=V\cdot C$

式中 Q——吸附塔中树脂所吸附的金属量（公斤）；

q——树脂的操作容量（公斤/米^3）；

B——吸附塔中的树脂量（米^3）；

V——以2#塔漏穿至3#塔漏穿时的流出液体积（米^3）；

C——吸附原液的金属浓度（公斤/米^3）。

从图4.8可知，各塔必须密切配合，漏穿后应及时接塔才能保证高的金属回收率。若改变原液性质或操作条件，可使漏穿点提前或推后，改变吸附速率，将破坏吸附循环的正常操作。

吸附过程的效率常用吸附率$e_{吸}$表示：

$$e_{吸}=\frac{\text{吸附原液中的金属量}-\text{流出液中的金属量}}{\text{吸附原液中的金属量}}$$

$$=\frac{\text{吸附原液中被吸组分浓度}-\text{流出液(吸余液)中被吸组分浓度}}{\text{吸附原液中被吸组分浓度}}$$

生产中$e_{吸}$一般可达98%左右。

操作时用水将预处理过的树脂洗入装有水的吸附塔中，让树脂在水中沉降达到预定的高度(如为L_0)，树脂床应均匀和无气泡，浸泡在水中。从上部引入吸附原液，以与树脂床高度对应的流速流经固定树脂床，吸余液从下部排出，漏穿后的吸余液接入下一吸附塔。当塔内树脂被目的组分饱和后（达动态平衡），切除原液，该塔转入淋洗。原液直接进入2#塔，2#塔漏穿，流出液进入3#塔。淋洗前，冲洗水由塔底进入使树脂床膨胀松散，除去固体杂物，然后从上部引入淋洗剂，淋洗液从下部排出，据其中目的组分浓度分为若干部分。淋洗完后，从上部引入洗水洗去树脂床中的淋洗剂，然后引入转型液使树脂转型，转型后的树脂重新用于吸附。由此周而复始地进行吸附和淋洗作业。

吸附多个循环后，若树脂有中毒现象，转入吸附前需用适宜的解毒试剂使树脂解毒，以使树脂恢复原有的吸附性能。

连续逆流吸附：连续逆流吸附塔的结构如图4.10所示，塔身为一高大圆柱体，上部有树脂进料装置和吸余液溢流堰。整个塔

身分上下两部分。上部为吸附段，下部为洗涤段，其间用缩径分开，在各段的下部设有布液和布水装置，使溶液均匀地分布于塔的横截面上。在吸附段装有若干筛板，以减少树脂的纵向窜动和使液流均匀稳定地上升。连续逆流清液吸附作业和淋洗作业均在单塔中完成。淋洗塔的结构和吸附塔基本相同。吸附循环的设备联系图如图4.11所示。操作时吸附原液被泵入吸附塔内，淋洗后的树脂从塔上部加入，树脂自上向下沉降并与自下向上流动的吸附液逆流接触。树脂饱和或接近饱和时，经缩径进入洗涤段。饱和树脂经过缩径时受到很好的洗涤作用。缩径可减少吸附液向下穿窜，起良好的逆止作用，它只允许树脂和洗水逆流通过。饱和树脂在洗涤段洗涤后经塔底排出，用水力提升器送往脱水筛脱水。脱水后的饱和树脂从塔顶进入淋洗塔，在淋洗段与淋洗剂逆流接触，合格液由塔顶排出，淋后树脂经洗涤，提升，脱水后重返吸附塔循环使用。树脂吸附段呈流化床，在洗涤段呈移动床。而在淋洗塔的淋洗段和洗涤段均呈移动床。为了达到预定的吸附淋洗效率，吸附塔应控制好吸附原液的流量和树脂的排出量（即吸附液与树脂的流比），洗水用量、吸附树脂的动态高度等因素，淋洗塔主要应控制好淋洗剂用量、洗水用量、树脂层高度和树脂排放量（即树脂在淋洗段的停留时间、淋洗剂与树脂流比）等因素。

与固定床吸附比较，连续逆流吸附系统的流程较简单，只得到合格液，淋洗剂用量少，合格液浓度高，所用树脂量少，树脂利用率高，设备有效容积系数可达90%，且吸附液中的含固量可允许达1～2%，但操作控制较严，不易掌握，不如固定床稳定。连续逆流吸附已用于水的处理，投资可节省25～30%，树脂再生费和树脂用量低25～40%，在金属提取领域已完成半工业试验。

二、矿浆吸附：

矿浆吸附是在除去粗砂后的浸出矿浆中直接进行吸附，可省去或简化固液分离作业，适用于难于制取清液的矿浆。

悬浮树脂床吸附：矿浆悬浮吸附塔的结构如图4.12所示，主

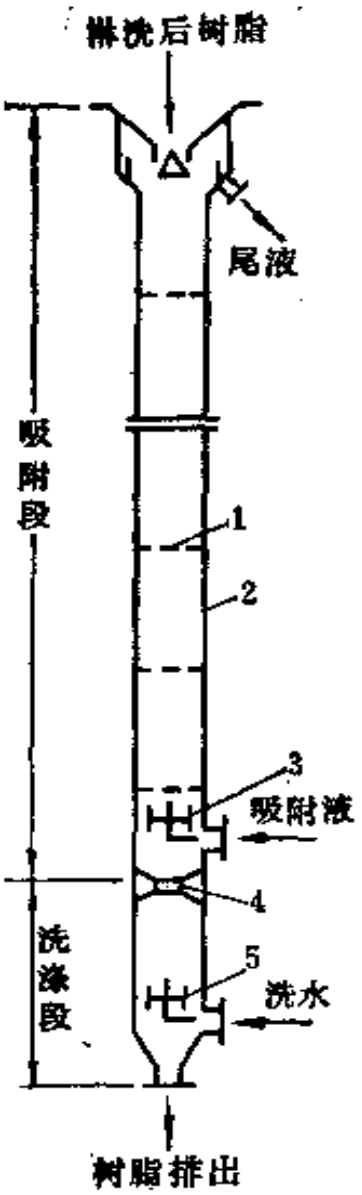


图 4.10 连续逆流吸附塔

1—筛板；2—塔体；3—布液装置；4—缩径；5—布水装置

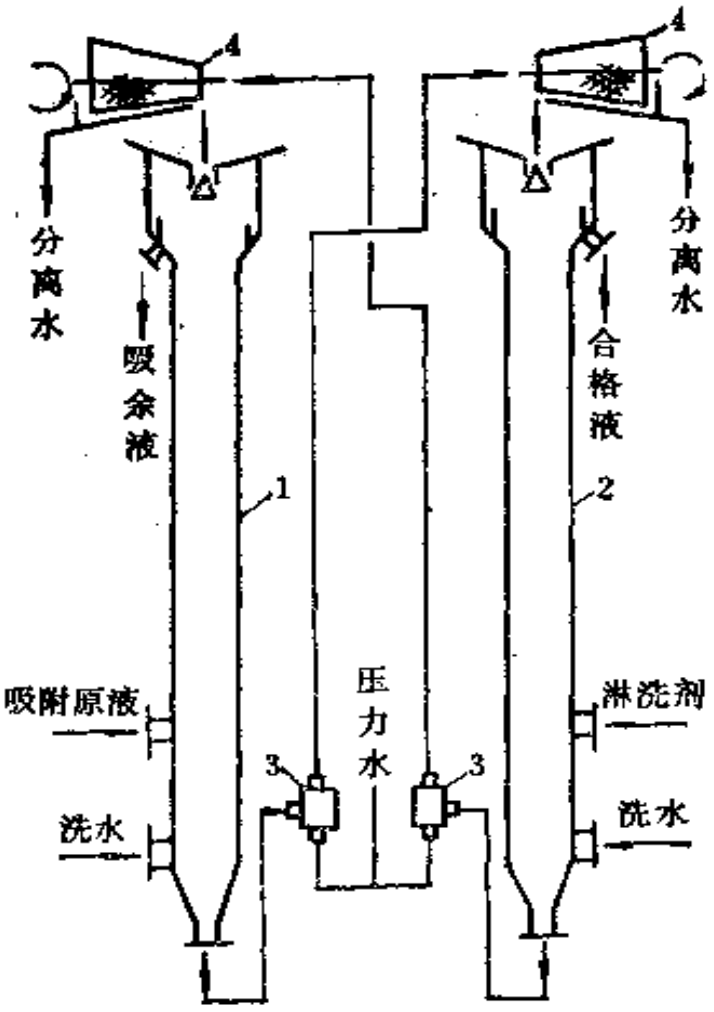


图 4.11 连续逆流吸附—淋洗流程

1—吸附塔；2—淋洗塔；3—水力提升器；4—脱水筛

体为碳钢圆柱壳体，内衬不锈钢等耐腐蚀材料，底部为混凝土及耐酸砖内衬，并装有矿浆及压缩空气分配管及铺有石英砂层。石英砂层的作用是使矿浆和洗水能均匀地分布于塔的截面，并可防止树脂从下部排液管小孔流走。石英砂层按粒度大小分层铺成。塔的上部装有带网状分离装置的排泄管，由不锈钢槽和不锈钢筛网组成。操作时将预处理好的树脂装入塔内，达规定高度后将除去粗砂的矿浆经下部分配管以一定流速泵入塔内，塔内树脂床

处于稳定的悬浮状态。矿浆流经树脂床经上部排泄管排出或流入下一吸附塔。网状分离器的筛孔比树脂粒度小而比矿浆中的最大矿粒大，它只让矿浆通过而将树脂留于塔内。因此，用于矿浆吸附的树脂粒度一般较清液吸附的大。塔内树脂饱和后，从下部引入逆洗水和压缩空气，以除去树脂床中的细泥。冲洗干净后，从上部引入淋洗剂进行固定床淋洗。淋洗液的处理与清液吸附相同。淋洗完后，引入冲洗水洗去树脂床中的淋洗剂，用转型液或吸余矿浆使树脂转型后可重新用于吸附。

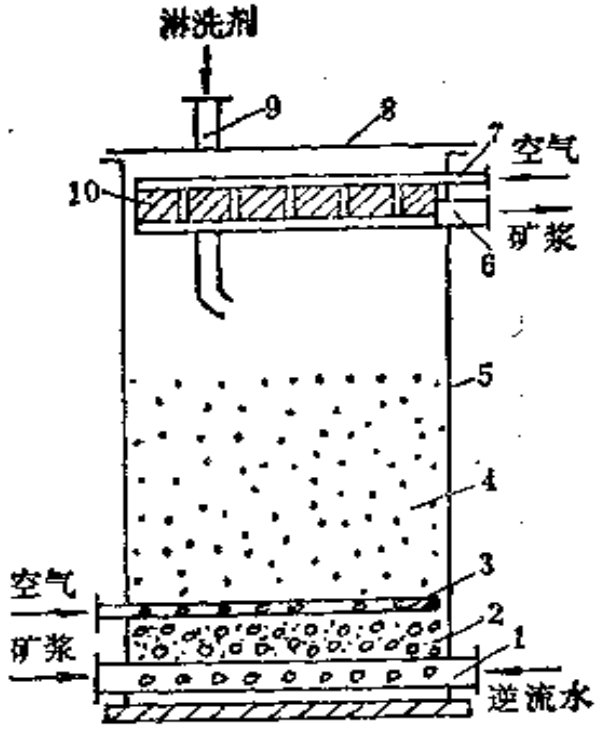


图 4.12 悬浮吸附塔

1—下部排管；2—石英层；3—空气管；4—树脂床；5—塔体；6—排出管；7—空气管；8—盖；9—淋洗管；10—筛网

悬浮床吸附可简化固液分离作业，处理量大，吸附塔结构简单，树脂的磨损较小，但此法仅能处理含细粒(如－325目)的稀矿浆，所需树脂床高度较清液吸附大。操作时吸附塔为3～4个，淋洗塔为1～2个，故作业周期较长，对吸附矿浆而言是连续的，对单塔而言是间断的，故设备利用率较低。

搅拌吸附：搅拌吸附为静力学吸附，需经多段吸附才能使液

相中的目的组分含量达废弃值。其优点是可处理固体浓度较大的矿浆，操作条件易控制，主要缺点是树脂磨损较严重和设备较复杂。

搅拌吸附可在带网筐的搅拌槽或空气搅拌吸附塔中进行。采用搅拌槽时将树脂装入带筛网的网筐中，筛孔尺寸比树脂粒度小而比矿粒大。每槽有多个网筐，它由传动装置带动在槽内作上下往复运动，使筐中树脂与矿浆充分接触。吸附系统由多个搅拌槽串联组成，矿浆从一端给入而从另一端排出。树脂饱和后，由吸附系统转入淋洗系统进行淋洗。

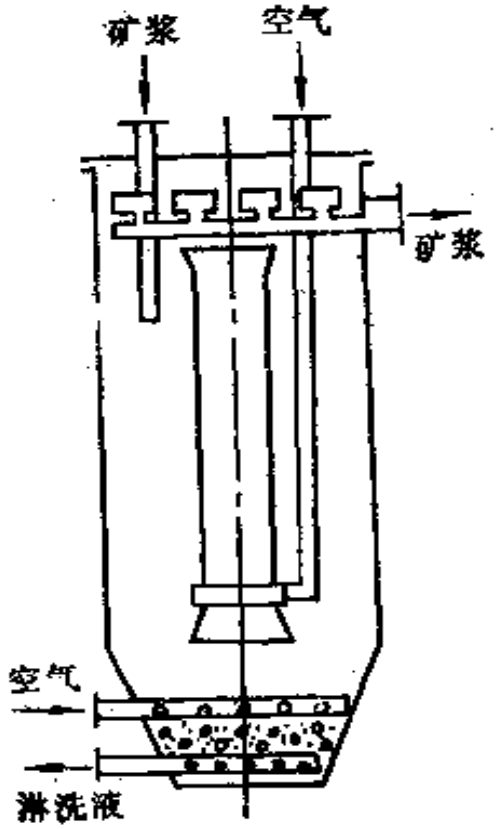


图 4.13　空气搅拌吸附塔

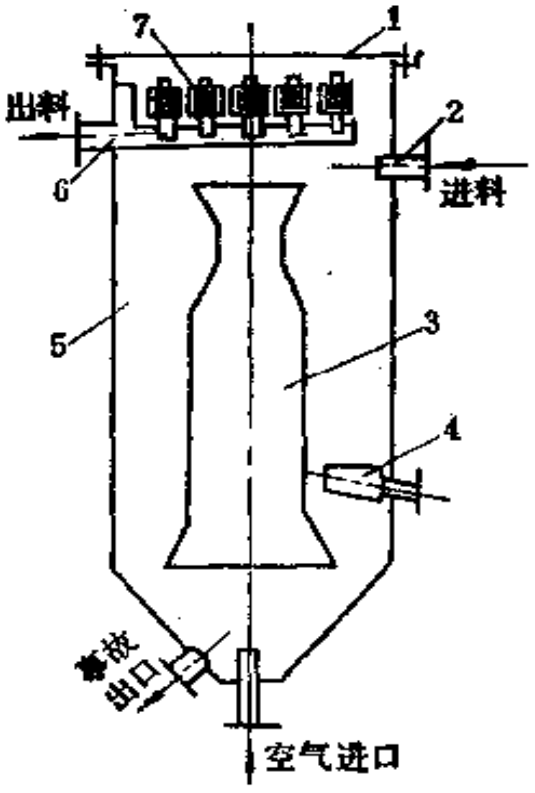


图 4.14　半逆流吸附塔

常见的空气搅拌吸附塔结构如图4.13所示，与浸出用泊秋克槽的区别在于上部装有带网状分离装置的矿浆排出管，下部有淋洗液排出管及压缩空气管。操作时据处理量及料液中的目的组分浓度决定树脂量，将其装入塔内。吸附矿浆从塔顶进入，用压缩空气搅拌使树脂与矿浆充分接触，矿浆经筛网从溢流口排出，树

脂留于塔内。树脂饱和后，从下部引入逆洗水和压缩空气洗去树脂床中的细泥，然后从上部引入淋洗剂进行固定床淋洗，得到合格液和贫液。由于吸附、逆洗、淋洗和脱淋洗剂等作业均在同一塔中进行，故对单塔而言，操作是间断的，周期长，无法实现连续逆流操作。

连续半逆流吸附；连续半逆流吸附塔的结构如图4.14所示，主体仍为空气搅拌吸附塔，只在塔的下部加装一个树脂浓集斗，用于连续地在塔间提升树脂。操作时，由上塔来的矿浆和由下塔来的树脂均由进料管进入塔内，经空气搅拌接触后，矿浆经筛网排至下塔，在混合过程中部分树脂落入浓集斗中，由空气提升器送至上塔。流经一个塔的矿浆和树脂则称为一个吸附段。在塔间矿浆与树脂呈逆流流动，实现了树脂和矿浆的连续排放和流动。但在每一塔内，树脂与矿浆均处于扰动状态，属静力学吸附，故将这种吸附方法称为连续半逆流吸附。在吸附系统，矿浆由首塔进入，流经各塔后由尾塔排出，树脂则由尾塔进入，依次流经各吸附塔，饱和树脂由首塔排出。吸附首塔出来的饱和树脂经圆筒筛脱泥脱水，再经脱泥塔脱泥后进入淋洗塔进行淋洗。采用移动床逆流淋洗法，只得到合格液并可保证较高的合格液浓度。淋洗后的树脂送入脱淋洗剂塔脱除淋洗剂，然后返至吸附系统的尾塔。

表4.11列举了三种矿浆吸附法的优缺点，从投资、处理能力和吸附效率等方面综合考虑，连续半逆流吸附较先进，悬浮吸附较差，空气搅拌吸附居中。

4.5.4 树脂中毒及其处理方法

离子交换树脂在长期循环使用过程中其交换容量不断下降的现象称为树脂中毒。使树脂中毒的主要因素为：原液中含有对树脂亲和力极大的杂质离子，它们不被正常淋洗剂所淋洗；其次是某些固体杂质或有机物质沉积于树脂网眼中降低了交换速率，从而降低了树脂的操作容量；再次是外界条件的影响使树脂变质。因此，树脂中毒可分为物理中毒(沉积)和化学中毒(吸附和变质)两种。根据中毒树脂处理的难易又可分为暂时中毒和永久中毒两

表 4.11 三种矿浆吸附法比较

项　　目	悬浮吸附	空气搅拌吸附	连续半逆流吸附
树脂投入量	多	中等	少
每吨树脂年处理能力	小	中等	大
树脂损耗	较小	较大	大
矿浆液固比	大	小	较大
动力消耗	小	较大	大

种。暂时中毒是指用淋洗方法可以恢复树脂性能的中毒现象，而永久中毒则是目前用淋洗方法不能恢复其吸附性能的中毒现象。由于中毒现象使吸附容量不断降低，甚至完全失去交换能力，故树脂中毒将严重影响吸附作业的正常进行和降低其技术经济指标。

实践中发现树脂中毒现象时，首先必须详细查明树脂中毒的原因，然后采取相应措施进行“防毒”和“解毒”。如采用强碱性阴离子树脂从硫酸浸出液中提取铀时，常见的中毒现象有硅、钼、钛、钒和连多硫酸盐等中毒。“防毒”措施如预先将原液中的五价钒还原为四价，预先将原料中的硫化物浮出和预先用硫化钠沉钼等措施可有效地防止钒、连多硫酸盐和钼中毒。有时虽然采取了某些预防措施，但仍难免树脂中毒，或有时采取某些预防措施在经济上不合算或会给工艺造成很大困难时，最有效的方法是采用某些解毒试剂处理中毒树脂，如用NaOH或Na_2CO_3溶液淋洗可消除硅、钼、钒、元素硫中毒；用$HF-H_2SO_4$混合液淋洗可消除硅、钛、锆中毒；用硝酸淋洗可消除连多硫酸盐和硫氰根中毒；用还原剂淋洗可消除钒中毒等。此外，还应严格注意操作条件和树脂保存，防止树脂的酸碱破坏和热破坏。

5 有机溶剂萃取净化法

5.1 概述

近40年来，溶剂萃取法日益为人们所重视。有机溶剂萃取是用一种或多种与水不相混溶的有机试剂从水溶液中选择性地提取某目的组分的工艺过程。可用此法进行分离提纯、富集有用组分或显色法分析等。溶剂萃取的原则流程如图5.1所示。一般包括萃取、洗涤、反萃取和有机相再生四个作业。在萃取中，含目的组

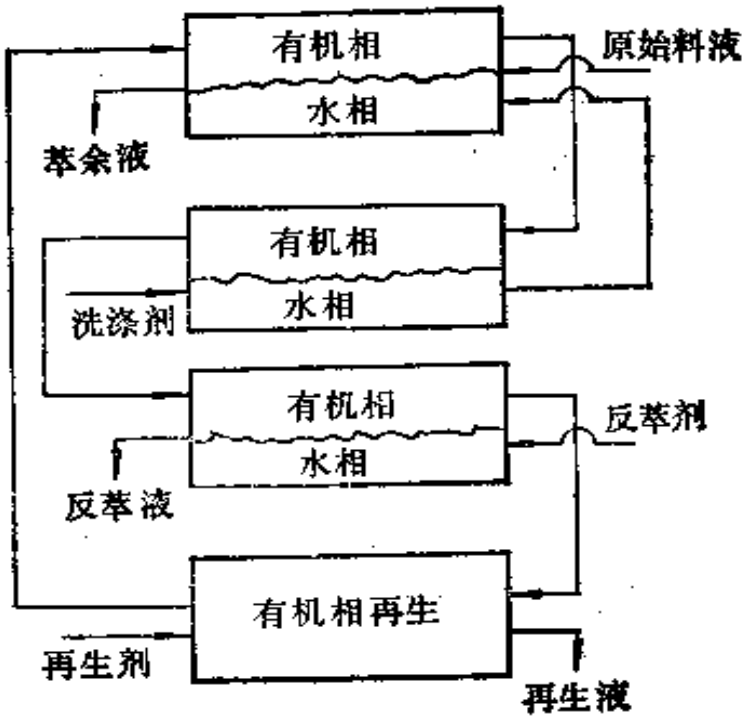


图 5.1 溶剂萃取原则流程图

分的水相与含有机溶剂的有机相在萃取设备中混合，此时目的组分从水相选择性地转入有机相，然后静止分层得到荷载目的组分和共萃杂质的负载有机相和萃余液。洗涤的目的是用适当的试剂（洗涤剂）洗去负载有机相中的少量共萃杂质、洗后液一般返回萃取以回收其中的目的组分。反萃的目的是用适当的反萃剂使

负载有机相中的目的组分转入水相，得到目的组分含量高的反萃液，对其进一步处理可得化学精矿。反萃后的有机相经再生后返回或直接返回萃取使用。有时可用还原反萃或沉淀反萃法使被萃组分转变为难于萃取的低价形态或以沉淀形态析出。在萃取工艺中，萃取和反萃是不可少的作业，而洗涤和再生作业有时可省去。在萃取、洗涤、反萃和再生时，有机相和水相均呈逆流相向流动。

从原则流程可知，萃取工艺为全液过程，两个液相分别为有机相和水相。通常有机相的密度小于水相的密度，故静止分层后，有机相总在水相之上。但在两相内部，其物理和化学性质是均匀的。参加萃取过程的水相一般为无机化合物的水溶液，如原始料液、洗涤剂和反萃剂等，原始料液中含有被萃组分、杂质、盐析剂和络合剂等。洗涤剂和反萃剂则视情况而定，一般为适当浓度的无机酸、碱、盐溶液，有时可用水作洗涤剂和反萃剂。有机相一般由萃取剂、稀释剂和添加剂等有机溶剂组成。萃取剂一般是与被萃物质能形成化学结合的萃合物的有机试剂，形成的萃合物和萃取剂本身皆能溶于稀释剂中。稀释剂是一种一般不与被萃物发生化学作用，不溶于水而能溶解萃取剂和萃合物的有机溶剂。添加剂是为改善萃取过程和提高萃取效率而添加的有机溶剂。

溶剂萃取时常使用下列术语：

1．分配常数（λ）：当溶质以相同形态在互不相溶的两相中分配时，其在两相中的平衡浓度之比为常数，称为能斯特分配定律，此常数为能斯特分配平衡常数：

$$\lambda = \frac{[A]_2}{[A]_1}$$

式中 λ——能斯特分配平衡常数，简称分配常数；

$[A]_2$、$[A]_1$——达平衡后溶质在两相中的浓度。

2．分配系数（D）：萃取平衡时被萃物在不相混溶的两相中的总浓度之比称为分配系数或分配比。即：

$$D=\frac{C_{有总}}{C_{水总}}=\frac{[A_1]_O+[A_2]_O+\cdots[A_i]_O}{[A_1]_A+[A_2]_A+\cdots[A_i]_A}$$

式中 $C_{有总}$——被萃物在有机相中的平衡总浓度；

$C_{水总}$——被萃物在水相中的平衡总浓度；

$[A_i]$、$[A_i]_A$——A在有机相和水相中不同分子状态时的浓度。

萃取时D值愈大，被萃物愈易被萃取。当$D=0$时表示被萃物完全不被萃取；$D=1$，且有机相和水相体积相等时，表示有一半被萃取；$D=\infty$时表示可完全被萃取。

分配系数和分配常数不同，前者是随萃取条件（如酸度、温度、被萃物浓度、萃取剂浓度，稀释剂类型等）而变的平衡总浓度的比值，只当条件相同时对比其数值才有意义。分配常数是在一定温度下，溶质以相同分子形态在两相中的平衡浓度比，其值不随萃取条件而变。因此，只有在最简单的物理萃取体系中，被萃物与萃取剂不起化学作用时，分配系数才等于分配常数。

3．分离系数(α)：它是在同一萃取体系和萃取条件下的两种被萃物的分配系数之比：

$$\alpha=\frac{D_2}{D_1}=\frac{C_{2O}/C_{2A}}{C_{1O}/C_{1A}}=\frac{C_{2O}\cdot C_{1A}}{C_{1O}\cdot C_{2A}}$$

式中 D_2、D_1——两种组分的分配系数

C_{2O}、C_{1O}、C_{2A}、C_{1A}——两种组分在有机相和水相中的平衡总浓度。

分离系数表征两种被萃物从水相转入有机相的难易程度的差异。α愈大于或愈小于1，两者愈易分离，分离愈完全；$\alpha\rightarrow1$时愈难分离；$\alpha=1$时表示萃取法无法将此两组分分离。

4．萃取率(ε)：它是萃取平衡时被萃物从水相转入有机相的重量百分数：

$$\varepsilon=\frac{m_O}{m_O+m_A}\times100\%$$

式中 m_O、m_A——萃取平衡时被萃物在水相和有机相的重量。

设有机相和水相的体积分别为V_O和V_A，则：

$$\varepsilon=\frac{m_O}{m_O+m_A}\times 100\%$$

$$=\frac{V_OC_O}{V_OC_O+V_AC_A}\times 100\%$$

$$=\frac{RD}{1+RD}\times 100\%$$

式中 $R=\frac{V_O}{V_A}$，称为相比，

设$RD=\mu$，μ为提取系数，即萃取平衡时，被萃物在有机相中的重量与其在水相中的重量之比，将其代入得：

$$\varepsilon=\frac{\mu}{1+\mu}\times 100\%$$

萃余液中被萃物的剩余重量百分数称为萃余率（φ）：

$$\varphi=1-\varepsilon=\frac{1}{1+\mu}\times 100\%$$

从上可知，提高相比和分配系数皆可提高萃取率。

有机溶剂萃取法最初用于化学工业和分析化学领域，本世纪40年代才开始大规模地用于冶金工业部门。由于它具有速率高，效率高、容量大、选择性高、过程为全液过程、易分离、易自动化，试剂易再生回收，操作安全方便等特点，有时还可直接从矿浆中提取有用组分，可省去固液分离作业，故四十年来发展相当迅速。其主要缺点是试剂较昂贵，易乳化夹带，成本较高等。目前，此法主要用于核燃料、稀土、钽铌、钴镍、锆铪等的分离提纯工艺。但由于萃取工艺的不断完善，试剂价格的降低，目前也已逐渐大规模地用于铜等重有色金属和黑色金属的提取工艺中。

萃取时可按萃取机理将萃取过程分为：

1．中性萃取：中性萃取剂与中性金属化合物形成络合物而被萃入有机相，如用TBP从硝酸溶液中萃取硝酸铀酰。

2．离子缔合萃取：有机萃取剂离子与带相反电荷的金属离子或金属络离子形成离子缔合体而被萃入有机相，据金属离子电荷符号可分为阳离子萃取和阴离子萃取，目前常见的为阴离子萃取，金属离子呈络阴离子与萃取剂形成离子缔合物而转入有机相。根据萃取剂的活性原子为氧、氮、磷、砷、锑、硫可相应地分为铵盐、铵盐、磷盐、砷盐、锑盐、硫盐萃取体系。常见的是铵盐和铵盐萃取体系，有时将此类萃取称为阴离子萃取。如用有机胺从酸液中萃取金属离子。

3．酸性络合萃取：萃取剂本身为弱酸、可电离出氢离子。金属阳离子可与萃取剂阴离子结合成中性萃合物而转入有机相，故有时将其称为阳离子萃取，如酸性磷酸酯和肟类萃取剂属此类。

4．协同萃取：采用两种或两种以上的萃取剂同时进行萃取，被萃组分的分配系数显著大于在相同条件下单独使用时的分配系数之和的萃取过程。

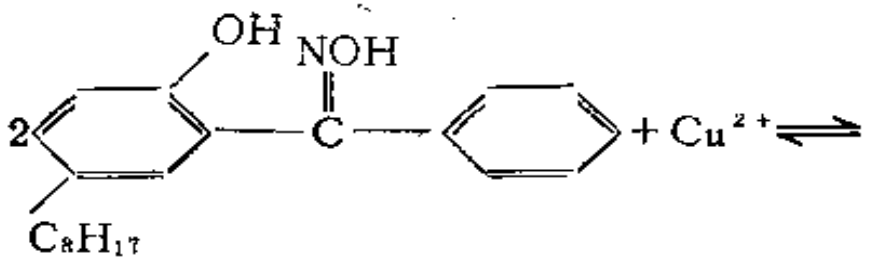
5.2 萃取剂及萃取机理

5.2.1 酸性络合萃取

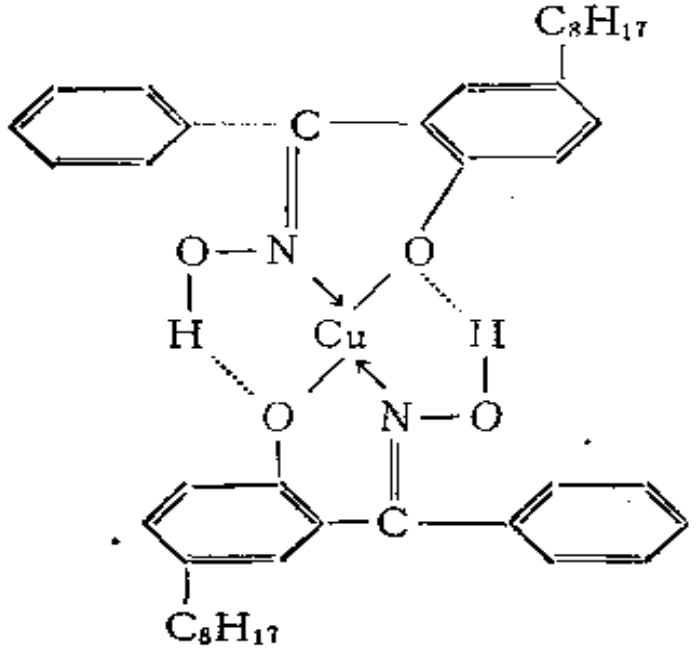
酸性络合萃取的萃取剂为有机弱酸，被萃物为金属阳离子，萃取过程属阳离子交换过程。属于此类的有螯合物萃取、酸性磷类萃取剂萃取和有机羧酸和磺酸的萃取。

5.2.1.1 螯合物萃取

螯合萃取体系中，螯合剂常为有机酸，它有两种官能团（酸性官能团及配位官能团），溶于惰性溶剂。其酸性官能团能与金属阳离子形成离子键，配位官能团可与金属阳离子形成一个配位键。因此，螯合萃取剂可与金属阳离子形成疏水螯合物而萃入有机相。常用的螯合剂为8-羟基奎林类，Kelex类，羟肟类如Lix64，N—510等。N—510萃铜的反应为：



2-羟基-5-仲辛基二苯甲酮肟（N-510）



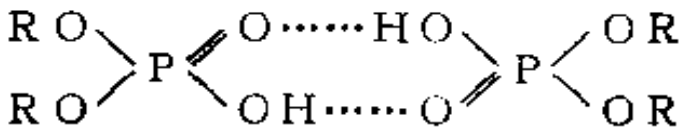
可见N-510萃取二价铜离子时形成两种螯环，即不含氢键的六原子环和含氢键的五原子环。

螯合剂自身缔合趋势小，萃合物一般不含多余的萃取剂分子。螯合萃取的通式为：

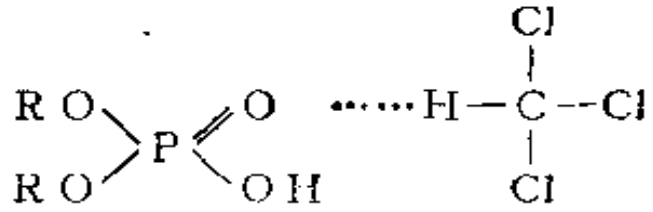
$$M^{n+} + n\overline{HA} \rightleftharpoons \overline{MA_n} + nH^+$$

5.2.1.2 酸性萃取剂萃取

有机磷酸、羧酸和磺酸萃取金属阳离子时，有机相性质对萃取的影响较螯合萃取大，有机磷酸或羧酸在非极性溶剂的有机相中常因氢键形成二聚体或多聚体（自我缔合），在萃取剂和稀释剂间也可能有氢键存在。如D_2EHPA在多数非极性溶剂（如煤油、烷烃、环烷烃和芳烃）中形成二聚体：

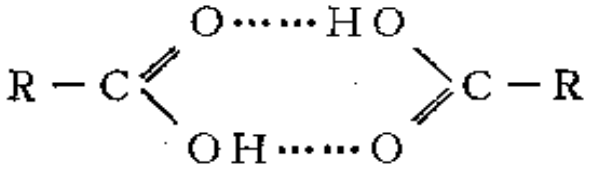


其二聚常数随溶剂而异，如在苯中为4000，在氯仿中为500，这是由于D_2EHPA与$CHCl_3$间有缔合作用：



极性溶剂（如羧酸、醇、酮等）能与有机磷酸形成氢键、从而减弱酸性磷酸萃取剂萃取金属阳离子的能力。

羧酸在非极性溶剂中照例因氢键而形成二聚体：



在萃取剂和稀释剂间也可能有氢键存在，如丙酸与氯仿间就有氢键存在。在极性溶剂中，羧酸与醇缔合，其本身的二聚体减小。

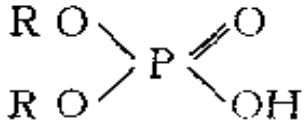
当萃取剂形成二聚体或多聚体时，萃取平衡可表示为：

$$M^{n+} + n\overline{(H_2A_2)} \rightleftharpoons \overline{MA_n \cdot nHA} + nH^+$$

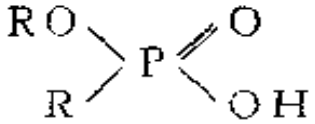
有机磷酸、羧酸和磺酸萃取剂自身缔合趋势大，萃合物中一般含有多余的萃取剂分子。

酸性磷酸类萃取剂主要有三类：

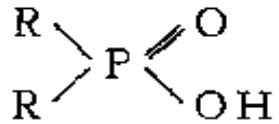
一元酸：



二烷基磷酸

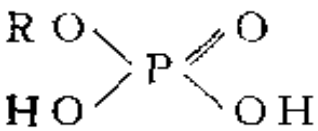


烷基膦酸单烷基酯

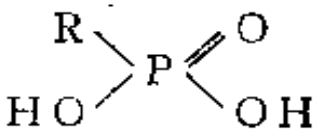


二烷基膦酸

二元酸：

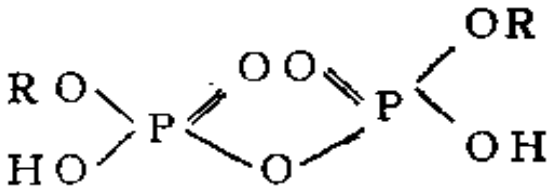


单烷基磷酸

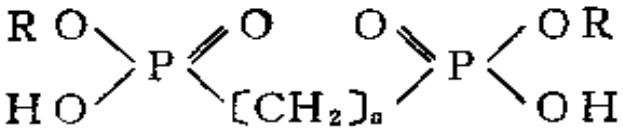


单烷基膦酸

双磷酰化合物：



二烷基焦磷酸



烷撑双磷酸

其中最重要的为一元酸。二元酸比一元酸多一个羟基，其水溶性增加，同样条件下其碳链应长一些。二元酸的萃取机理与一元酸类似，但聚合能力更大，更易形成多聚体，其萃取反应可表示为：

$$M^{n+}+(\overline{H_2A})_m^- \rightleftharpoons \overline{MA_n(H_{2m-n}A_{m-n})}+nH^+$$

二元酸的萃取能力较一元酸大，反萃较困难，需用浓酸作反萃剂。

羧酸中最重要的为环烷酸，为石油副产品，其萃取机理与螯合萃取相似，只是其与金属阳离子形成的络合物中有空的配位位置让水分子占领。水溶性较大，有溶剂络合能力的溶剂可以取代水分子而进入络合物中，故在此类溶剂中的分配系数较在惰性溶剂中大。为了减少萃取剂损失，工业上常加入硫酸铵一类盐析剂。

酸性络合萃取时，若金属离子不发生水解，不形成离子缔合及外络合、而且萃合物不与稀释剂、添加剂等生成加成物，其萃取反应可认为由下列过程组成：

1．酸性萃取剂在两相间分配

$$\overline{HA} \rightleftharpoons HA$$

$$\frac{1}{\lambda_{HA}}=\frac{[HA]}{[\overline{HA}]}$$

式中 λ_{HA}——酸性萃取剂的分配常数；

$[HA]$、$[\overline{HA}]$——分别为酸性萃取剂在水相和有机相中的平

衡浓度。

萃取剂分子的碳链愈长，其油溶性愈大，水溶性愈小。若引进亲水基团如-OH、-NH、$-SO_3H$、-COOH等可增加其水溶性，降低其λ值，通常要求$\lambda_{HA}>100$，以降低萃取剂的水溶损耗。

2．酸性萃取剂在水相电离

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$\text{电离常数} K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a大的为强酸性萃取剂，K_a小的为弱酸性萃取剂。如取代苯磺酸($K_a>1$)为强酸性萃取剂，P_{204}($K_a=4\times10^{-2}$正辛烷/$0.1M NaClO_4$)为中等酸性萃取剂，羧酸($K_a=10^{-4}$)为弱酸性萃取剂。

3．萃取剂阴离子与金属阳离子络合

$$M^{n+} + nA^- \rightleftharpoons MA_n$$

$$\text{络合常数 } K_{络} = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}][A^-]^n}$$

4．络合物在两相间分配

$$MA_n \rightleftharpoons \overline{MA_n}$$

$$\lambda_{MA_n} = \frac{[\overline{MA_n}]}{[MA_n]}$$

一般λ_{MA_n}远远大于λ_{HA}，即$\lambda_{MA_n} \gg \lambda_{HA} \gg 1$

5．在有机相中一级萃合物与萃取剂分子发生聚合

$$\overline{MA_n} + i\overline{HA} \rightleftharpoons \overline{MA_n \cdot iHA}$$

$$K_{萃} = \frac{[\overline{MA_n \cdot iHA}]}{[\overline{MA_n}][\overline{HA}]^i}$$

总的萃取反应为：

$$M^{n+} + (n+i)\overline{HA} \rightleftharpoons \overline{MA_n \cdot iHA} + nH^+$$

$$K=\frac{\overline{[MA_n\cdot iHA]}[H^+]^n}{[M^{n-1}][\overline{HA}]^{n+i}}$$

$$=\frac{K_d^n K_{络}\cdot K_{萃}\cdot \lambda_{MA_n}}{\lambda_{HA}^n}$$

$$=D\cdot\frac{[H^+]^n}{[\overline{HA}]^{n+i}}$$

$$D=K\cdot\frac{[\overline{HA}]^{n+i}}{[H^+]^n}$$

$$=\frac{K_d^n\cdot K_{络}\cdot K_{萃}\cdot \lambda_{MA_n}\cdot[HA]^{n+i}}{\lambda_{HA}^n\quad [H^+]^n}$$

两边取对数：

$$\lg D=\lg K+(n+i)\lg[\overline{HA}]+n\mathrm{pH}$$

由于$\lambda_{MA_n}\gg\lambda_{HA}\gg1$，而且$K_{络}\gg1$，所以水相中的[HA]、[$A^-$]、[$MA_n$]可以忽略不计。

若一级萃合物不与萃取剂分子聚合，则：

$$[\overline{HA}]=C_{HA}-\frac{1}{n}[\overline{MA_n}]$$

式中 C_{HA}——萃取剂的起始浓度。

此时，$\lg D=\lg K+n\lg[\overline{HA}]+n\mathrm{pH}$

若聚合为二聚分子，则：

$$[\overline{H_2A_2}]=C_{HA}-n[\overline{MA_n\cdot nHA}]$$

此时，$\lg D=\lg K+n\lg[\overline{H_2A_2}]+n\mathrm{pH}$

从上可知，酸性萃取剂萃取金属阳离子的平衡常数（简称萃合常数）除与萃取剂浓度和水相pH值有关外，还与萃取剂的酸性、萃合物的稳定性、萃合物与萃取剂络合的稳定性等因素有关。若其他条件相同时，则K_d愈大，K也愈大，此时可在较低

的pH值条件下进行萃取。

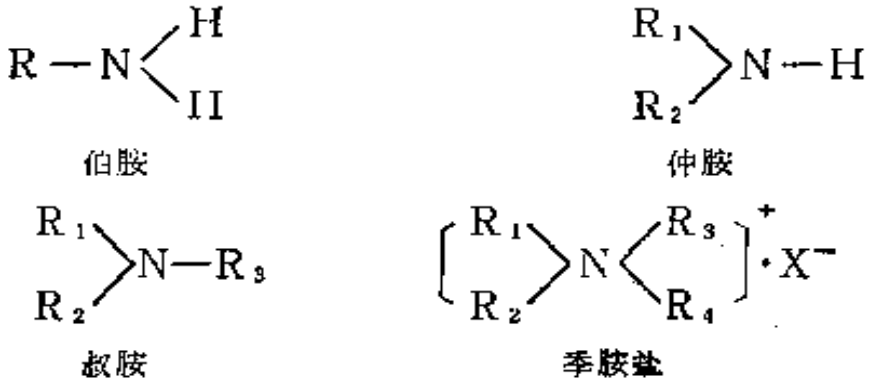
以上讨论的是最简单和最典型的反应，而实际反应要复杂得多，如金属阳离子除与萃取剂阴离子络合外，还可与其他络合剂络合，当pH值高时还将部分水解，这些因素对萃合常数均有影响。

酸性萃取剂萃取时实际上也形成螯环，但螯合萃取时的螯环全由共价键和配位键组成，而酸性萃取剂萃取金属时的螯环中含有氢键。因此，从广义而言，酸性萃取剂也可称为螯合萃取剂。

5.2.2 离子缔合萃取

离子缔合萃取的萃取剂主要为含氮和含氧的有机化合物，被萃物常为金属络阴离子，两者形成离子缔合物而萃入有机相。

常用的含氮萃取剂为胺类萃取剂，它是氨的有机衍生物，有四种类型：



伯胺　　仲胺

叔胺　　季胺盐

R_1、R_2、R_3、R_4分别为相同或不同的烃基，X^-为无机阴离子。常用的胺类萃取剂为脂肪族胺。低分子量的胺易溶于水，用作萃取剂的为高分子量胺，其分子量约为250～600左右，它们难溶于水、易溶于有机溶剂。但分子量过大也将降低其在有机溶剂中的溶解度。国内生产的N—235为多种叔胺混合物，其中含$(C_7H_{15})_3N$（三庚胺）、$(C_8H_{17})_2NC_7H_{15}$（N-庚基二辛胺）、$(C_8H_{17})_3N$（三辛胺），$(C_8H_{17})_2NC_{10}H_{21}$（N-癸基二辛胺），其物理化学常数与三辛胺相似（表5.1）。

胺呈碱性，可与无机酸作用生成盐、酸以胺盐形态被萃入有机相：

$$\overline{R_3N}+HX\rightleftharpoons\overline{R_3NH^+\cdot X^-}$$

胺萃取硫酸分两步进行：

$$2\overline{R_3N} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} \overline{(R_3NH)_2SO_4} \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} 2\overline{(R_3NH)HSO_4}$$

表 5.1 N-235与三辛胺的物理化学常数

项　　目	N—235	三辛胺
沸点（℃）	180～230	180～202
密度（250℃）	0.8153	0.8121
折光率（20℃）	1.4523	1.4499
粘度（25℃厘泊）	10.4	8.41
介电常数（20℃）	2.44	2.25
溶解度（25℃克/升水）	<0.01	<0.01
凝固点（℃）	−64	−46
闪点（℃）	189	188
燃点（℃）	226	226
叔胺含量（%）	>98	99.85

由于胺为弱碱，用较强的碱液处理胺盐时可使其再生为游离胺：

$$\overline{R_3NHX} + OH^- \rightleftharpoons \overline{R_3N} + X^- + H_2O$$

$$2\overline{R_3NHX} + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\overline{R_3N} + 2NaX + CO_2 + H_2O$$

用纯水也可将酸从有机相中反萃出来。叔胺对酸有较大的萃取能力，但易被水反萃，此时胺盐发生水解：

$$\overline{R_3NHCl} + H_2O \rightleftharpoons \overline{R_3NHOH} + HCl$$

胺盐能与水相中的阴离子进行离子交换：

$$\overline{R_3NH^+X^-} + A^- \rightleftharpoons \overline{R_3NH^+A^-} + X^-$$

一价阴离子的交换顺序为：$ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > HSO_4^- > F^-$。存在于水相中的金属络阴离子也可与胺盐进行阴离子交换，可认为是金属络阴离子与R_3NH^+形成离子缔合物而萃入有机相，它由下列平衡式组成：

1．金属络阴离子的生成：

$$M^{n+} + mX^- = MX_m^{(m-n)-} \qquad (m > n)$$

$$K_{络}=\frac{[MX_m^{(m-n)-}]}{[M^{n+}][X^-]^m}$$

2. 生成胺盐：

$$\overline{R_3N}+H^++X^-=\overline{R_3NHX}$$

$$K_{胺}=\frac{[\overline{R_3NHX}]}{[\overline{R_3N}][H^+][X^-]}$$

3. 阴离子交换反应：

$$(m-n)\overline{R_3NHX}+MX_m^{(m-n)-}$$

$$=\overline{(R_3NH^+)_{m-n}\cdot MX_m^{(m-n)-}}+(m-n)X^-$$

$$K_{交}=\frac{[\overline{(R_3NH^+)_{m-n}\cdot MX_m^{(m-n)-}}][X^-]^{m-n}}{[\overline{R_3NHX}]^{m-n}[MX_m^{(m-n)-}]}$$

萃取总反应为：

$$M^{n+}+(m-n)\overline{R_3N}+(m-n)H^++mX^-$$

$$=\overline{(R_3NH)_{m-n}^+\cdot MX_m^{(m-n)-}}$$

$$K_{萃}=\frac{[\overline{(R_3NH)_{m-n}^+\cdot MX_m^{(m-n)-}}]}{[M^{n+}][H^+]^{m-n}\cdot[\overline{R_3N}]^{m-n}\cdot[X^-]^m}$$

$$=K_{络}\cdot K_{交}\cdot K_{胺}^{m-n}$$

考虑到M^{n+}的逐级成络，平衡水相中金属离子总浓度$C_M=[M^{n+}]\cdot y$，y为络合度，

$$\because\quad D=\frac{[\overline{(R_3NH^+)_{m-n}\cdot MX_m^{(m-n)-}}]}{C_M}$$

$$\therefore\quad D=\frac{K_{萃}\cdot K_{胺}^{m-n}\cdot K_{交}}{y}\cdot[\overline{R_3N}]^{m-n}$$

$$\cdot[H^+]^{m-n}\cdot[X^-]^m$$

以氧为活性原子的中性磷氧和碳氧萃取剂在强酸介质中可与氢离子或水合氢离子生成锌阳离子，锌阳离子可与金属络阴离子生成锌盐而将金属离子萃入有机相。可作为锌盐萃取剂的为中性碳氧化合物（醇、醚、醛、酮、酯等）和中性磷氧化合物（三烷

目愈多，其碱性愈强，萃取能力愈大；反之，拉电子基RO基数目愈多，其碱性愈小，萃取能力愈小。但空腔效应有时会使此顺序发生变化，一般随支链的增加，萃取能力下降，但可增加萃取选择性。

离子缔合萃取剂的萃取能力与相应的铵盐或胺盐分子的极性有关。其极性愈小，它与水偶极分子的作用愈弱，亲水性愈小，其萃取能力愈大。

萃合常数$K_{萃}$与金属络阴离子的稳定性和亲水性有密切关系。在相同条件下，络阴离子的稳定性愈大，亲水性愈小，愈易被萃取。离子的亲水性一般用离子势或离子电荷相对密度来衡量，离子势（Z^2/r）或离子电荷相对密度（电荷数与表面积或半径之比）愈大，其亲水性愈大，愈难被萃取。但络阴离子的半径为未知数，故常用离子比电荷(电荷数与组成离子的原子个数之比)来衡量其亲水性。比电荷愈大，亲水性愈强。从亲水性考虑，一价络阴离子较易萃取，二价络阴离子较难萃取；大离子易萃取，小离子较难萃取。当络阴离子的电荷数较大时，则要求萃取剂阳离子的亲水性较小才能生成疏水性较大的萃合物，一般若阴离子的电荷为1，且其比电荷小于0.2，则要求与其缔合的萃取剂阳离子的碳原子数不小于5～10；若阴离子的电荷为2，且其比电荷小于0.4，则要求与其缔合的萃取剂的碳原子数不小于20～25。

金属络阴离子的亲水性除与其电荷数有关外，还与其配位体的亲水性有关：因此，离子缔合萃取时，一般采用非含氧酸根（如F^-、Cl^-、Br^-、I^-、CNS^-等）作配位体，不采用含氧酸根（如NO_3^-、SO_4^{2-}等）作配位体，以降低金属络阴离子亲水性。

5.2.3 中性络合萃取

中性络合萃取剂为中性有机化合物，被萃物为中性无机盐，两者生成中性络合物被萃入有机相。中性络合萃取剂中最重要的为中性磷氧萃取剂，其官能团为$-\underset{|}{\overset{|}{P}}=O$，其次为中性碳氧萃取

剂，其官能团为$-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$，$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$。此外还有中性磷硫

$-\overset{|}{\underset{|}{P}}=S$和中性含氮萃取剂等。目前使用较多的为中性磷氧和中

性磷氧萃取剂。中性磷氧的萃取反应为：

$$m\left[-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O\right]+MX_n=\left[-\overset{|}{\underset{|}{P}}=O\right]_m\rightarrow MX_n$$

萃取是通过萃取剂氧原子上的孤电子对生成配价键O→M来实现的。配价键愈强，其萃取能力愈大。中性磷氧萃取剂的疏水基团可为烷基（R）或烷氧基（RO)。烷氧基中含有负电性大的氧原子，吸电子能力强，故烷氧基为拉电子基，$-\overset{|}{\underset{|}{P}}=\ddot{O}:$基中氧原子上的孤电子对有被烷氧基拉过去的倾向(使电子云密度降低)，减弱了其与M^{n+}生成配价键的能力。因此，中性磷氧萃取剂的萃取能力的顺序为：

$$(RO)_3P=O<\overset{R}{\underset{|}{(RO)_2P}}=O<$$

三烷基磷酸酯　　烷基膦酸二烷基酯

$$\overset{RO}{\underset{|}{R_2P}}=O<R_3P=O$$

二烷基膦酸烷基酯　　三烷基氧化膦

从这一顺序可知，中性磷氧萃取剂中的C—P键愈多，其萃取能力愈大，反之，萃取能力则愈小，中性磷氧萃取剂的水溶性与此顺序相反。较常用的中性磷氧萃取剂为TBP和P_{350}，TBP属$(RO)_3P=O$类，P_{350}属$(RO)_2RP=O$类，故P_{350}的萃取能力较

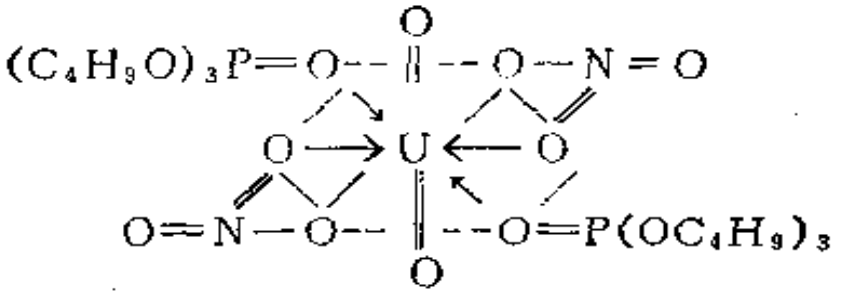
TBP大。

同理，借助P═O键上氧原子的配位能力，中性磷氧萃取剂可萃取无机酸，通常生成1：1的萃合物。TBP对酸的萃取顺序为：$H_2C_2O_4 \approx HAC > HClO_4 > HNO_3 > H_3PO_4 > HCl > H_2SO_4$，此顺序大致与酸根水合能的顺序相反，即无机酸根的水合能愈大则愈难被萃取。不同中性磷氧萃取剂的萃酸顺序不尽相同，它与酸根的水合能、酸的电离常数、酸的浓度、P═O键的碱性及分子大小等因素有关。

TBP萃取中性盐时，其萃合物大致有三种类型：$M(NO_3)_3 \cdot 3TBP$（M为三价稀土及锕系元素），$M(NO_3)_4 \cdot 2TBP$（M为四价锕系元素及锆、铪）、

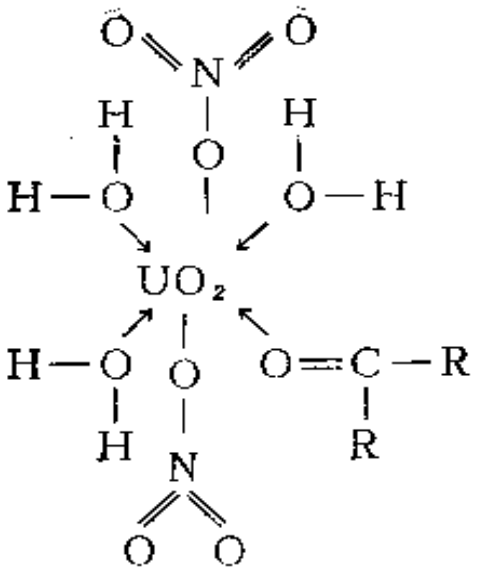
$MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$（M为六价锕系元素）

如TBP萃取$UO_2(NO_3)_2$时生成$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$，其结构式：

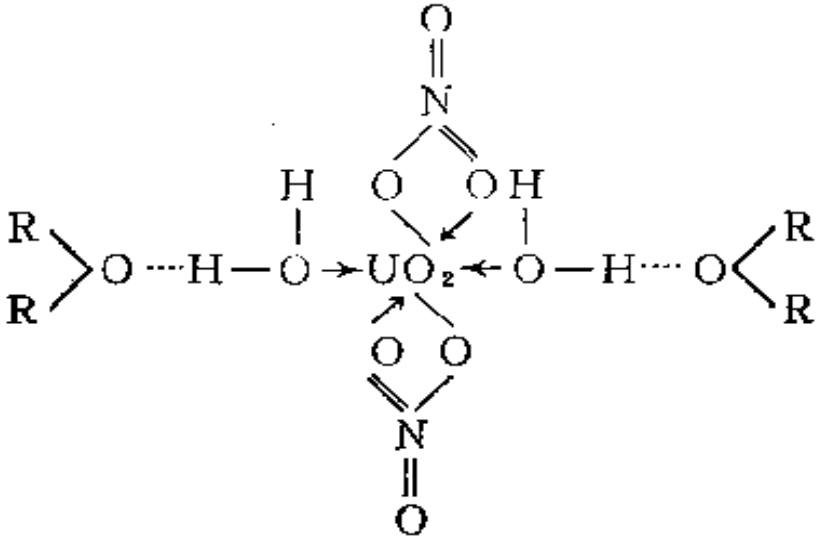


即铀酰离子的六个配位原子位于平面六角形的顶点，铀酰离子中的两个氧原子位于与此平面六角形相垂直的直线上，可见TBP中的P═O键中的氧原子直接与金属离子络合。常将这种直接与金属离子络合的称为一次溶剂化。若萃取剂分子不与金属离子直接结合，而是通过氢键与第一配位层的分子相结合的称为二次溶剂化。因此，常将中性络合萃取称为溶剂化萃取。

中性碳氧萃取剂萃取金属时，金属离子常以水合物形式被萃取，如甲异丁酮及二异戊醚萃取$UO_2(NO_3)_2$的溶剂化物结构为：



$UO_2(NO_3)_2\cdot 3H_2O\cdot R_2CO$



$UO_2(NO_3)_2\cdot 2H_2O\cdot 2R_2O$

前者有三个水分子参加配位，后者的R_2O不是直接与UO_2^{2+}配位，而是通过氢键与第一配位层的水分子相结合，故其萃取能力皆比TBP差得多。由于中性磷氧萃取剂的萃取能力较小，为了提高其萃取能力常使用盐析剂。虽然硝酸盐的盐析作用较强，但也常用硝酸作盐析剂。酸度对萃取的影响与TBP相似，但当酸度高时，被萃物将转变为$[R_2O\quad H]^+[UO_2(NO_3)_3]^-$铵盐形式。而且在盐酸体系中更易形成这种铵盐，但只在高酸条件下才出现。[a] 因此，酸度不同时有着不同的萃取机理，萃取机理不仅与萃取剂和被萃物有关，而且与萃取条件有关。

其他的中性萃取剂中，还有中性硫萃取剂，如石油亚砜

R_2SO、石油硫醚R_2S、它们通过氧原子配位，同时硫也有配位能力，可萃取铂族元素。

5.2.4 协同萃取

两种或两种以上的萃取剂混合物，萃取某些被萃物的分配系数大于其在相同条件下单独使用时的分配系数之和的现象称为协同效应或协萃作用。此萃取体系称为协萃体系，若混合使用时的分配系数小于其单独使用时的分配系数之和，则称为反协同效应或反协萃作用。若两者相等，则无协萃作用。实践表明，协同效应是较普遍的。图5.2所示的体系皆有协同效应，其他如酸性磷类萃取剂、β-双酮、羧酸和醚、酮、醇、胺、酚等加在一起，也常产生协萃效应。

以HTTA—TBP协萃为例，其定量式为：

$$M^{n+} + n\overline{HTTA} + x\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{M(TTA)_n \cdot xTBP} + nH^+$$

$$K_S = \frac{[\overline{M(TTA)_n \cdot xTBP}]\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HTTA}]^n \cdot [\overline{TBP}]^x}$$

单独采用HTTA作萃取剂时的平衡常数为：

$$K = \frac{[\overline{M(TTA)_n}]\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HTTA}]^n}$$

协萃反应为：

$$\overline{M(TTA)_n} + x\overline{TBP} \rightleftharpoons \overline{M(TTA)_n \cdot xTBP}$$

$$\beta_S = \frac{[\overline{M(TTA)_n \cdot xTBP}]}{[\overline{M(TTA)_n}][\overline{TBP}]^x} = \frac{K_S}{K}$$

从β_S值可以判断协萃效应的大小。某些酸性萃取剂-中性萃取剂协萃体系的β_S值列于表5.2中。

比较各协萃体系的β_S值可以看出：

1．中性磷氧化合物配位能力增加，协萃效应也增加，如在P_{204}中加入中性萃取剂，其协萃效应增加顺序为：$(RO)_3P{=}O < (RO)_2RP{=}O < (RO)R_2P{=}O < R_3P{=}O$，当R为苯基时，协萃

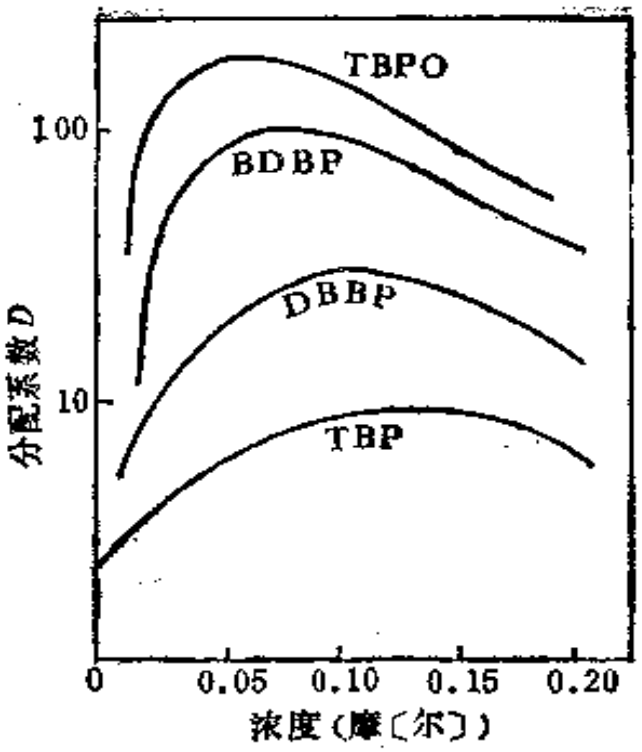


图 5.2 具有协萃效应的某些协萃体系

水相：$0.004MUO_2^{2+}+1.5MH_2SO_4$

有机相：$0.1MP_{204}$煤油

效应下降；

2．对同一酸性萃取剂而言，β_S均随K_S的增加而增加，与单独酸性萃取剂的顺序相同；

3．稀释剂对协萃效应的影响很大，不同稀释剂中的β_S值顺序为：煤油＞己烷＞CCl_4＞苯＞$CHCl_3$，极性较高 $CHCl_3$中的β_S值较小，可能与$CHCl_3$和TBP的相互作用有关。

4．金属离子对β_S值的影响较复杂，金属离子半径减小可增大金属离子与配位体的引力，但也可增加空间位阻，这两因素的影响是相反的。如稀土元素与HTTA—TBP能形成$R_E(TTA)_3\cdot 2TBP$络合物，β_S随离子半径增大而增大（轻稀土）、但对碱土金属而言，β_S则随离子半径增大而减小。

$$\because \quad K_S=\frac{\overline{[M(TTA)_n\cdot xTBP]}\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}]\cdot\overline{[HTTA]}^n\cdot\overline{[TBP]}^x}$$

表 5.2 酸性萃取剂--中性萃取剂协萃体系

协萃络合物	酸性萃取剂	中性萃取剂	稀释剂	$\lg K_s$	$\lg K$	$\lg P_s$
$UO_2(HA_2)_2S$	P_{204}	TBPO	煤 油	8.81	4.53	4.28
		BDBP	煤 油	8.31	4.53	3.78
		DBBP	煤 油	7.31	4.53	2.78
		TBP	煤 油	6.45	4.53	2.18
		TBP	己 烷	6.45	4.60	1.85
		TBP	CCl_4			1.60
		TBP	苯			1.20
		TOPO	煤 油	8.38	4.53	3.85
UO_2A_2S	HDBP	TBP	苯	9.64	4.69	4.95
	HTTA	TBP	环己烷	3.70	−2.82	6.52
			苯	2.48	−2.80	5.28
ThA_4S	HAA	TBP	苯	−2.25	−5.85	3.60
	HTTA	TBP	环己烷	7.95	1.67	6.28
			CCl_4			5.18
			苯			4.70
			$CHCl_3$			3.30
$CeA_3\cdot 2S$	HTTA	DBBP	煤 油	2.93	−9.49	12.36
$EuA_3\cdot 2S$	HTTA	DBBP	煤 油	3.96	−7.66	11.62
$TbA_3\cdot 2S$	HTTA	DBBP	煤 油	4.04	−7.51	11.55
$LuA_3\cdot 2S$	HTTA	DBBP	煤 油	3.43	−6.77	10.20
$CaA_2\cdot S$	HTTA	TBP	CCl_4	−8.29	−13.40	4.11
$CaA_2\cdot 2S$				−5.18		8.22
$SrA_2\cdot S$	HTTA	TBP	CCl_4	−11.54	−15.30	3.76
$SrA_2\cdot 2S$				−7.78		7.52

$$\therefore \quad D = K_S \cdot \frac{\overline{[HTTA]}^n \cdot \overline{[TBP]}^x}{[H^+]^n}$$

$$\lg D = \lg K_S + n\lg\overline{[HTTA]} + x\lg\overline{[TBP]} + n\mathrm{pH}$$

因此，体系确定之后，介质pH值是控制金属离子能否被萃取的主要因素。pH值愈高愈有利于金属离子的萃取，但不宜超过其水解的pH值。增加酸性萃取剂和中性萃取剂浓度有利于金属离子的萃取。但中性萃取剂浓度太高时也将产生不利的影响，此时协

萃效应遭到破坏。

常见协萃体系如表5.3所示。

表 5.3 常见的协萃体系

大 类	协萃类型	代表性例子
二元协萃体系	酸性萃取剂＋中性萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O—HNO_3/P_{204}—TOPO—煤油$
	酸性萃取剂＋胺类萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O—H_2SO_4/P_{204}—R_3N—煤油$
	中性萃取剂＋胺类萃取剂	$PuO_2^{2+}/H_2O—HNO_3/TBP—TBAN—煤油$
二元同类协萃体系	酸性萃取剂＋酸性萃取剂	$Cu^{2+}/H_2O—H_2SO_4/Lix63—环烷酸—煤油$
	中性萃取剂＋中性萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O—HNO_3/二丁醚—二氯乙醚$
	鎓盐萃取剂＋鎓盐萃取剂	$Pa^{5+}/H_2O—HCl/RCOR—ROH—煤油$
三元协萃体系	酸性萃取剂＋中性萃取剂＋胺类萃取剂	$UO_2^{2+}/H_2O—H_2SO_4/P_{204}—TBP—R_3N—煤油$
稀释剂协同	离子缔合萃取剂＋稀释剂	$Fe^{3+}/H_2O—HCl/丁醚—1,2二氯乙烷—硝基甲烷$

一般认为协萃反应机理较复杂，通常认为协萃作用是由于两种或两种以上的萃取剂与被萃物生成一种更加稳定和更疏水（水溶性更小）的含有两种以上配位体的萃合物的缘故。因此，这种萃合物更易溶于有机相。协萃作用是由于：

1．溶剂化作用：协萃剂分子取代了萃合物中的水分子使萃合物更疏水。

2．取代作用：中性萃取剂分子取代了萃合物中的酸性萃取剂分子：

$$\overline{MA_n \cdot iHA} + iB = \overline{MA_n \cdot iB} + \overline{iHA}$$

3．加成作用：当萃合物配位饱和时，协萃剂强行打开螯环而配位，从而生成更稳定更疏水的萃合物。

协萃作用不仅表现为混合使用时大大增加其分配系数，而且还表现为大大缩短萃取的平衡时间，增加萃取速度。目前将这类

表 5.4 国内外常用萃取剂及惰性溶剂

分类	类型		名称	商品名或简称	结构式	分子量	应用
中性萃取剂	中性磷型	磷酸酯	磷酸三丁酯	TBP	$(C_4H_9O)_3P{=}O$	266	从HNO_3中萃UO_2^{2+}，Th^{4+}，从HCl中分离Cd与Zn、Ni与Co、稀土分离萃Fe、Ta与Nb、Zr与Hf
		膦酸酯	甲基膦酸二甲庚酯	P_{350} DMHMP	$[CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)O]_2P{=}O$	320	从混合稀土中分离铕
			甲基膦酸二（2-乙基己基）酯	P_{307} DEHMP	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2O]_2P{=}O$	319.4	
			丁基膦酸二丁酯	$Hostarex P_{0212}$	$(C_4H_9O)_2P{=}O$ C_4H_9	250	
			辛基膦酸二辛酯	$Hostarex P_{0224}$	$(C_8H_{17}O)_2P{=}O$ C_8H_{17}	418	
		氧化膦	三正辛基氧化膦	TOPO	$(C_8H_{17})_3P{=}O$	386	稀土及其它金属分离、作协萃剂

续表 5.4

分类	类型	名称	商品名或简称	结构式	分子量	应用
中性萃取剂	醚	乙醚		$C_2H_5OC_2H_5$		从HCl液萃Au
		二异丙醚		$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	102	萃取磷酸
	醇	正丁醇		C_4H_9OH	74	从盐酸中萃磷酸
		正异戊醇		$C_5H_{11}OH$	88	萃取磷酸
		仲辛醇		$CH_3(CH_2)_5CHCH_3$ | OH	130.2	萃取Ta、Nb、萃Fe
	酮	甲基异丁基酮	MIBK	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	100	Zr、Hf分离、Ta、Nb分离、稀土分离
	硫醚	二正己基硫醚		$C_6H_{13}SC_6H_{13}$	202	萃取钯
		二辛基硫醚		$C_8H_{17}SC_8H_{17}$	268	萃取金银、铂钯汞
	取代酰胺	N,N二正混合基乙酰胺	A_{101}	$CH_3C(=O)-N(C_{7\sim9}H_{15\sim19})_2$	156～184	钽铌分离、萃取镓、锗、稀土、铊
		N,N二(甲庚基)乙酰胺	N_{503}	$CH_3C(=O)-N=(CH_3(CH_2)_5CHCH_3)_2$	283.5	钽铌分离、萃取铊、锂、铁
		N苯基—N辛基乙酰胺	A_{404}	$CH_3C(=O)-N(C_6H_5)(C_8H_{17})$	247	
		N,N,N',N'四丁基代尿素	N_{505}	$(C_4H_9)_2NCON(C_4H_9)_2$	280	萃取铜、钴、镍

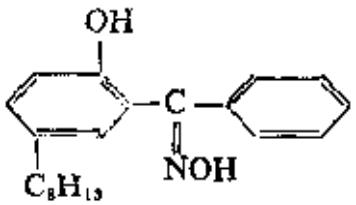
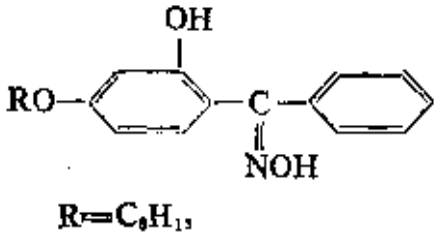
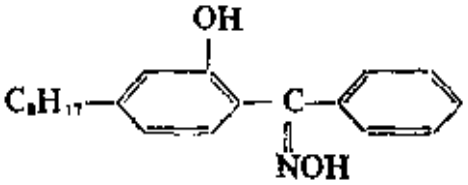
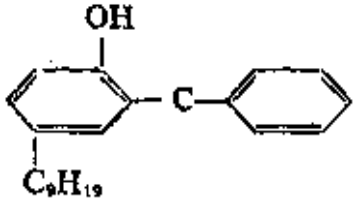
续表 5.4

分类	类型	名　称	商品名或简称	结　构　式	分子量	应　用
酸性络合萃取剂	羧酸	混合脂肪酸		$C_nH_{2n+1}COOH$　(n=7~9)	144.1	分离Co、Ni、Cu、分离Cu、Zn、稀土分离钇
		叔碳羧酸	Versatic 10	$R_2-\overset{R_1}{\underset{R_3}{C}}-COOH$　$R_1+R_2+R_3=C_8H_{17}$	175	分离Cu、Ni、Co回收钇
		新烷基羧酸	Versatic 911 C547	$R_2-\overset{CH_3}{\underset{R_3}{C}}-COOH$　$R_2,R_3=C_{3\sim4}H_{7\sim9}$		分离轻稀土
		环烷酸		$R-\langle\square\rangle-(CH_2)_nCOOH$	170—330	分离Cu、Co、Ni分离轻稀土回收钇
	烷基磷酸	二(2-乙基己基)磷酸	D_2EHPA HDEHP P_{204}	$(C_2H_5-\underset{C_4H_9}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2O)_2P(=O)OH$	322	萃取铀、分离镍、钴、稀土分组萃取铟、铊、萃取铍、锆、钇
		十二烷基磷酸	DDPA	$CH_3CHCH_2-\underset{CH_3CHCH_2}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{CH_3CHCH_2}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{OH}{\underset{\vert}{CH}}-OP(=O)(OH)$	266	

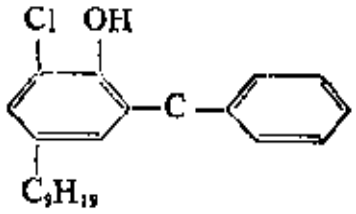
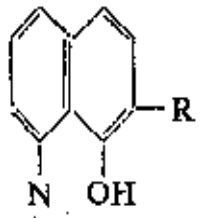
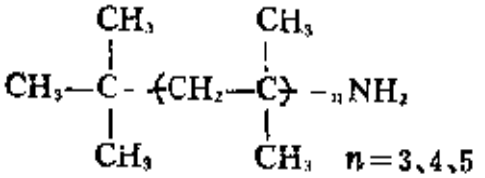
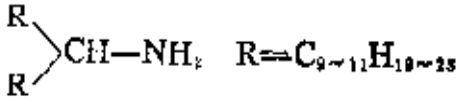
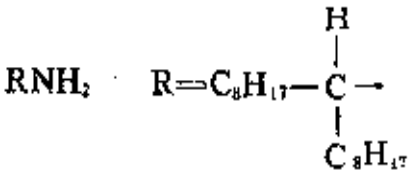
续表 5.4

分类	类型	名　　称	商品名或简称	结　　构　　式	分子量	应　　用
酸性络合萃取剂	烷基磷酸	辛基苯基磷酸	OPnPA	$(RO)_3P{=}O + ROP(HO)_2O$ $R{=}CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}{-}C_6H_5$	287～476	从湿法磷酸中回收铀
	烷基膦酸酯	2—乙基已基膦酸-2-乙基已基酯	M_2EHPA P_{507} SME-418 PC—88A	$C_4H_9{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}{-}CH_2O$ $C_4H_9{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}{-}CH_2O$ $P(=O)OH$	306	分离镍钴、稀土分组、分离钴、镭、镥
	脂肪α—羟肟	5,8-二乙基-7羟基-6-十二烷酮肟	Lix63 N_{509}	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH(OH)C(=NOH)CH(C_2H_5)C_4H_9$	257	萃取铜、钴、镍、镓
	芳香β—羟肟	2-羟基-5-十二烷基二苯甲酮肟	Lix64 03045	$C_{12}H_{25}$-苯环-$C(=NOH)$-苯环-OH + Lix63	381	从酸液中萃铜、钯

续表 5.4

分类	类型	名　称	商品名或简称	结　构　式	分子量	应　用
酸性络合萃取剂	芳基β—羟肟	2-羟基-5-仲辛基二苯甲酮肟	N_{510}		325	从硫酸液中萃铜
		2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟	АБФ-1 N_{530}		341	从氯盐及硫酸液中萃铜
		2-羟基-4-异辛基二苯甲酮肟	АБФ-2 N_{531}		325	
		2-羟基-5-壬基二苯甲酮肟	Lix65N		339	

续表 5.4

分类	类型	名　　称	商品名或简称	结　　构　　式	分子量	应　　用
酸性络合萃取剂	芳基β—羟肟	2-羟基-5-壬基-3氯二苯甲酮肟	Lix70 (Lix79+Lix63)		375	从强酸高浓度液中萃铜萃取钯
	羟基喹啉衍生物	7-烷基-8羟基喹啉	Kelex100			从硫酸液中萃铜(高含量)
胺类萃取剂	伯胺	烷基甲胺	PrimeneJMJ		269～325	萃取钍、锆
			N_{1923}			萃取钍、稀土
			N_{179}			

续表 5.4

分类	类型	名　称	商品名或简称	结　构　式	分子量	应　用
胺类离子缔合萃取剂	仲胺	N-十二烯(三烷基甲基)胺	Amberlite LA-1	$HN\begin{cases}C(R)(R')(R'') & CH_3\\ CH_2CH{=}CH(CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-})_2{-}CH_3\end{cases}$ $R+R'+R''{=}C_{11\sim14}H_{23\sim29}$		萃取铀
		N-月桂(三烷基甲基)胺	Amberlite LA-2	$HN\begin{cases}C(R)(R')(R'')\\ CH_3(CH_2)_{10}CH_3\end{cases}$ $R+R'+R''{=}C_{12\sim13}H_{25\sim27}$	353～395	萃取铀、锌、钼
		二十三胺	Adogen283	$(C_{13}H_{27})_2NH$	385	萃取锌、钨、钼、钒
	叔胺	三辛胺	TOA	$[CH_3(CH_2)_6CH_2]_3N$		盐酸液中分离钴、镍、萃铀
		三异辛胺	T10A	$i{-}(C_8H_{17})_3N$		盐酸液中分离钴、镍
		三烷基胺	Amberlite336 N_{235}	R_3N　$R{=}C_{8\sim10}H_{17\sim21}$	～392	盐酸中分离钴、镍、萃取铀、钨、钼、钒、铂

续表 5.4

分类	类型	名　称	商品名或简称	结　构　式	分子量	应　用
胺类离子缔合萃取剂	季胺盐	三烷基甲基氯化胺	Aliquat336 Adogen464 N-263	$R_3N^+Cl^-$　$R=C_{7\sim9}H_{15\sim19}$	~442 ~431	稀土分离、萃取锆、钒

表 5.5　工业常用的稀释剂

名　称	组　成　(%)			密　度	闪点 (℃)	粘度 (厘泊)	沸　点 (℃)
	石蜡烃	萘	芳香烃				
Amsco无臭矿物油	85	15	0	0.76	53	—	—
Escaid 100	80		20	0.80	78	1.52	191
Escaid 110	99.7		0.3	0.79	74	1.52	193
Kermac 470B (原Napoleum470)	48.6	39.7	11.7	0.81	79	2.1	210
Shell 140	45	49	6.0	0.79	61	—	174
Cyclosol	1.5		98.5	0.89	66	—	—
Escaid 350 (原Solvesso 150)	3.0	0	97	0.89	66	1.2	188
磺化煤油	100	0	0	0.78~0.82	62~65	0.3~0.5	170~240

加快萃取速度的协萃效应称为动力协萃作用。如用N_{510}从硫酸铜溶液中萃铜的试验表明，当有机相中加入0.1%P_{204}时则萃取时间可缩短5/6～7/8。动力协萃作用不仅可以提高生产率，而且可使组分分离得更完全。

除协萃作用外，有的体系会出现反协萃作用，如用P_{204}—TBP萃UO_2^{2+}为协萃，但萃Th^{4+}则为反协萃。

工业上常用的萃取剂列于表5.4。常用稀释剂列于表5.5，常用添加剂列于表5.6。

表 5.6 工业常用添加剂

名　　称	密　度	闪　点（℃）
2-乙基已基醇	0.834	85
异癸醇	0.841	104
壬基酚	0.95	140
磷酸三丁酯	0.973	193

5.3 影响萃取过程的主要因素

萃取过程是使亲水的金属离子由水相转入有机相的过程。金属离子在水溶液中被极性水分子包围，呈水化离子的形态存在。要使金属离子由水相转入有机相，萃取剂分子须先取代水分子而与金属离子结合或通过氢键与水合离子配位后才能生成疏水的萃合物。故萃取过程实质上是萃取剂分子与极性水分子争夺金属离子、使金属离子由亲水变为疏水的过程。因此，萃取过程的效率与有机相和水相的组成、性质以及操作和设备等因素有关，下面着重讨论几个主要影响因素。

5.3.1 萃取剂

萃取原液的组成及经济等因素是选择萃取体系的主要依据，更确切地说是根据被萃组分的存在形态选择萃取体系。如从铜矿原料的硫酸浸出液中萃铜，铜主要呈阳离子形态存在，可选用螯合萃取剂；氢氟酸分解钽铌矿物原料时，钽铌均呈氟络阴离子形

态存在，且料液酸度相当高，故可考虑采用铎盐萃取体系；碱液分解钨原料时，钨呈钨酸根阴离子形态存在，且料液碱度相当高，故只能采用胺类萃取剂；硫酸浸出铀矿时，铀呈阳离子和络阴离子形态存在于浸出液中，故可采用P_{204}、也可采用胺类萃取剂萃取铀。

萃取体系基本确定后，需具体选择萃取剂。选择萃取剂的一般原则为：

1．有良好的萃取性能：具有较高的选择性，较高的萃取容量和较大的萃取速度；

2．有好的分相性能：具有较小的密度和粘度，有较大的表面张力；

3．易反萃，不易乳化和生成第三相；

4．贮存使用方便：无毒、不易燃、不挥发、不易水解、腐蚀性小、化学稳定性好等；

5．价廉易得，水溶性小。

在工业上要完全满足上述要求是相当困难的，一般基本上能满足一些主要要求即可使用。

有机相中萃取剂的浓度对萃取效率有较大的影响。当其他条件相同时，有机相中萃取剂的游离浓度随其原始浓度的增大而增大。增加有机相中萃取剂的游离浓度可以提高被萃组分的分配系数和萃取率，但会降低有机相中萃取剂的饱和度，导致增大共萃的杂质量，降低萃取选择性。当萃取剂原始浓度过大时，粘度增大，分层慢，不利于操作，易出现乳化和三相现象。选择有机相中萃取剂浓度时，需综合考虑上述影响。原则上是尽量使用纯萃取剂或浓度高的有机相，以提高萃取能力和产量，也可避免有机相组成复杂化。但应考虑某些操作因素。一般需针对具体的萃取原液，通过一些基本萃取性能试验来确定。

6.3.2 稀释剂

多数萃取体系中，稀释剂是有机相中含量最多的组分。稀释剂的作用主要是降低有机相的密度和粘度，以改善分相性能、减

少萃取剂损耗，同时可调节有机相中萃取剂的浓度，以达到较理想的萃取效率和选择性。

稀释剂除应具有较好的分相性能、价廉易得，水溶性小以及无毒、不易燃、不挥发、腐蚀性小，化学性质稳定等特性外，还应满足极性小和介电常数小的要求。稀释剂极性大时，常借氢键与萃取剂缔合，降低有机相中游离萃取剂的浓度，从而降低萃取率。稀释剂的极性可以偶极矩或介电常数来衡量。介电常数是衡量物质绝缘性的参数，其数值与物质的极性有关，真空中$\varepsilon=1$，导体的介电常数(ε)趋于无穷大。常见的几种溶剂的介电常数列于表5.7。

通常采用煤油作稀释剂，其介电常数为2～3。一般宜选用介电常数低的有机溶剂作稀释剂，以得到较高的萃取率。

表 5.7 某些有机溶剂的介电常数

有机溶剂	煤油	苯	石油	CS_2	甲苯	CCl_4	氯仿	乙醚
介电常数 ε	2.1	2.29	2～2.2	2.62	2.4	2.25	4.81	4.34

5.3.3 添加剂

加入添加剂是为了改善有机相的物理化学性质，增加萃取剂和萃合物在稀释剂中的溶解度，抑制稳定乳浊液的形成，防止形成三相和起协萃作用。一般采用长链醇（如正癸醇等）和TBP作添加剂，其具体用量用试验确定，一般为3～5%。加入添加剂常可改善分相性能，减少溶剂夹带，提高分配系数和缩短平衡时间，从而可以提高萃取作业的技术经济指标。

5.3.4 水相的离子组成

被萃组分在水相中的存在形态是选择萃取剂的主要依据，而且从经济方面考虑，一般是萃取低浓度组分，将高浓度组分留在萃余液中，以减少传质量，较为经济。在浸出液中，有用组分常比杂质含量低，故常萃取有用组分。但在某些除杂作业中，有用组分含量高于杂质含量，此时可萃取杂质而将有用组分留在萃余

液中。

中性络合萃取只萃取中性金属化合物。溶剂络合物的稳定性与金属离子的电荷大小成正比，而与其离子半径大小成反比。同时离子势（z^2/r）愈大，其水化作用愈强愈亲水。这两种作用竞争结果决定了金属组分的分配系数。如P_{350}从硝酸盐溶液中萃取三价稀土离子的分配系数与原子序数的关系如图5.3所示。金属离子浓度对分配系数的影响如图5.4所示。中性络合萃取时的盐析作用特别明显，随金属离子浓度的增加，自盐析作用使分配系数增加，但当金属离子浓度过大时，有机相中游离萃取剂浓度下降而使分配系数下降，故图5.4的曲线出现峰值。金属离子生成不被萃取的金属阴离子或离子缔合物主要取决于阴离子类型和浓度，如用TBP从硝酸介质中萃铀时，阴离子的不良影响按下列顺序递增：$Cl^- < C_2O_4^{2-} < F^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$。

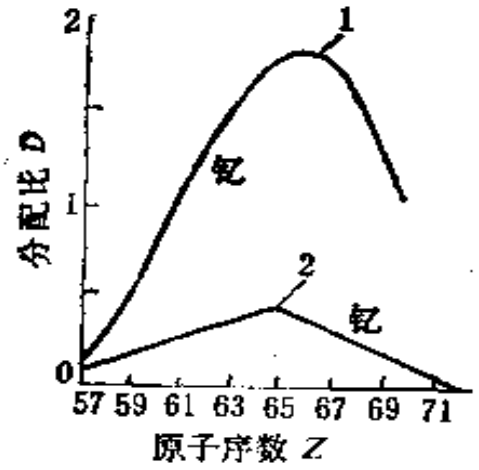


图 5.3 P_{350}萃取$R(NO_3)_3$时D与R的原子序数的关系

1—有6MNH_4NO_3；2—无盐析剂

酸性络合萃取只萃取金属阳离子。酸性络合萃取剂对金属阳离子的萃取能力首先决定于其萃合物的稳定常数$K_{络}$。$K_{络}$愈大则其萃合常数K也愈大。$K_{络}$与金属离子的价数和离子半径有关。对以氧原子为配位原子的酸性萃取剂而言，其与惰性气体型结构（外层电子为S^2P^6）的离子配位形成络合物时，$K_{络}$随离子价数

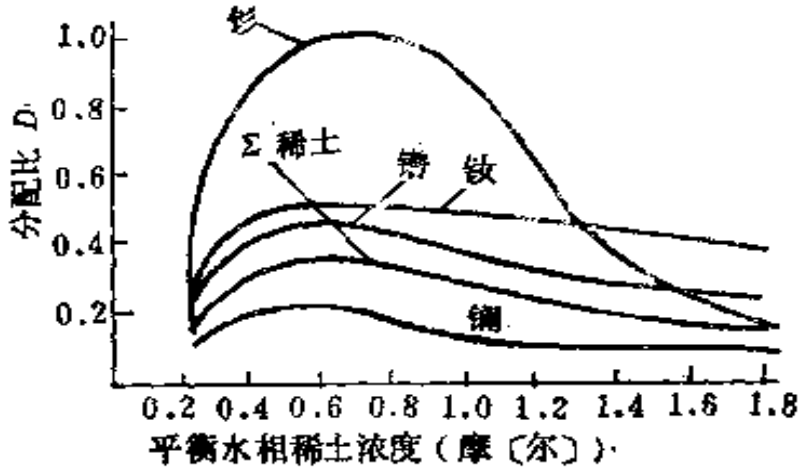
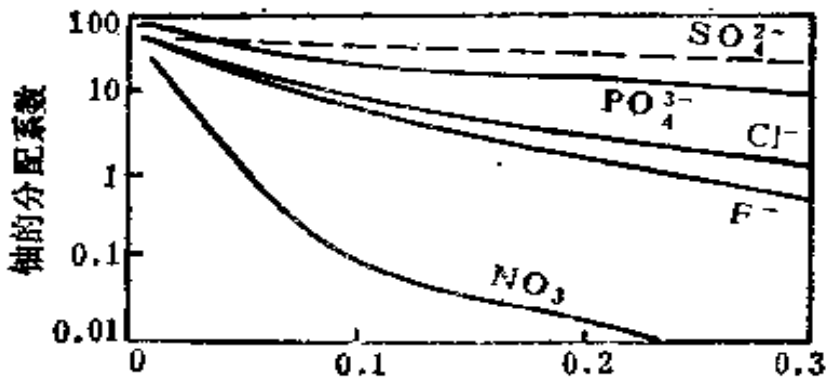


图 5.4　50%P_{350}萃取$R(NO_3)_3$时D与平衡水相稀土浓度的关系

的增大而增大，对同价离子而言，$K_{络}$随离子半径的减小而增大（此规律对非惰性气体型离子不太适用）。水相中若有其他络合剂而使金属离子呈络阴离子存在，则将显著降低酸性萃取剂萃取金属离子的能力。形成的络合物愈稳定，其分配系数下降愈大。P_{204}从无机酸中萃UO_2^{2+}的能力按下列顺序下降：$ClO_4^->NO_3^-> Cl^->SO_4^{2-}> PO_4^{3-}$。

离子缔合萃取只萃取金属络阴离子。金属络阴离子的亲水性愈小愈有利于萃取；铵盐或胺盐分子的极性愈小，萃合物的亲水性愈小。理想条件下，$K_{络}$愈大，萃合常数也愈大（但实际情况要复杂得多，有时甚至出现相反情况）。增加配位体(X)的浓度可提高分配系数，但非配位体的其他阴离子浓度的增加会降低被萃组分的分配系数。如叔胺从硫酸盐溶液中萃铀时，铀的分配系数与其他阴离子浓度的关系如图5.5所示，其影响顺序为：$PO_4^{3-}< Cl^-<F^-<NO_3^-$。

其他条件相同时，水相中被萃金属离子浓度的增加，有可能降低其分配系数。这是由于有机相中萃取剂的游离浓度随被萃组分浓度的提高而下降，或是被萃组分在水相聚合以及被萃化合物在萃取剂中离解的缘故。若被萃组分在有机相中有聚合作用，且



外加阴离子浓度（M）

图 5.5　阴离子对胺类萃取剂萃铀的影响

水相：$\Sigma[SO_4^{2-}]=1M$，pH＝1.0有机相：0.1 M三辛胺

聚合体在有机相中仍有较大的溶解度，则分配系数将随金属离子浓度的增大而增大。一般而言，分配系数随金属离子浓度的增大而下降，欲达到同样的萃取率则要求更多的萃取级数。当金属离子浓度增至一定值时，则要求增加萃取剂浓度和相比，否则，易出现第三相。

5.3.5 水相pH值

酸性络合萃取时，在游离萃取剂浓度一定的条件下，pH值每增加一个单位，分配系数则增加10^n。萃取剂浓度恒定时的萃取率—pH值关系曲线如图5.6、图5.7所示。从图中“S”曲线可知，金属离子价数愈大，曲线愈陡直，但有一最大值。当水相pH值超过金属离子水解pH值时，分配系数将下降。因此，酸性络合萃取时一般宜在接近金属离子水解pH值的条件下进行，以得到较高的分配系数。酸性络合萃取过程不断析出H^+离子，为了稳定操作，保持最佳萃取pH值，常将酸性萃取剂预先进行皂化，如将脂肪酸制成钠皂使用。当pH值太低时，由于质子化作用和影响金属离子的存在形态而使分配系数下降。

离子缔合萃取时，提高H^+离子浓度可提高分配系数，但随

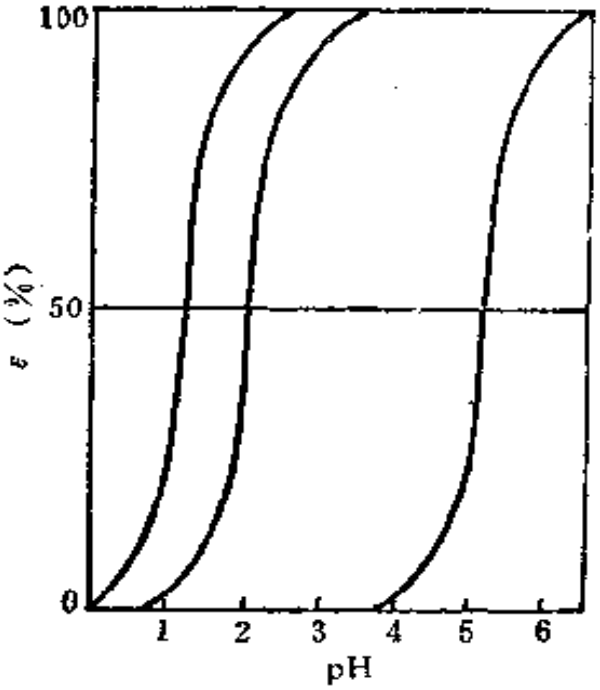


图 5.6 二价金属理论萃取曲线

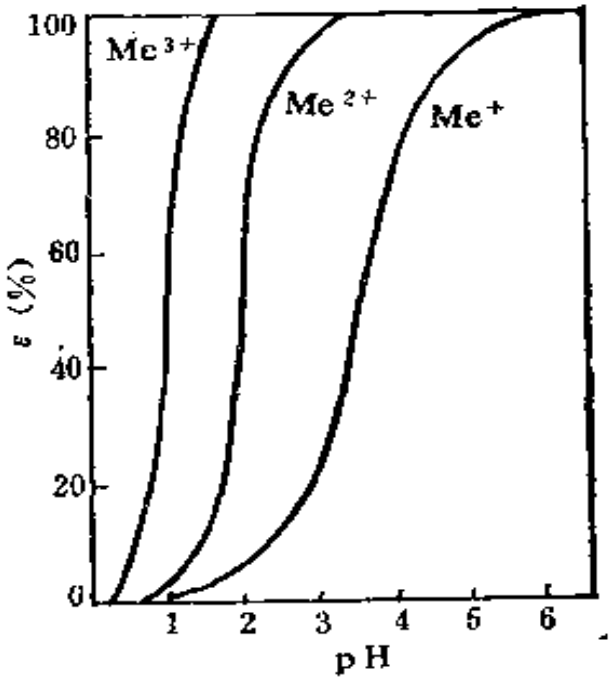


图 5.7 各种价态金属的理论萃取曲线

酸浓度的提高，分配系数可能出现峰值。这是由于酸本身被萃取，降低了有机相中游离萃取剂浓度，如胺盐或季胺盐萃取酸时生成所谓四离子缔合体$R_3Cl_3N^+\cdot NO_3^-\cdot H_3O^+\cdot NO_3^-$。因此，酸度应适当，其适宜的pH值随萃取剂活性原子碱性的强弱而异。

中性络合萃取时，虽然中性萃合物的生成不直接取决于介质的pH值，但介质pH值对其分配系数仍有较大的影响。TBP（100%）在无盐析剂条件下萃取稀土时的分配系数与硝酸浓度的关系如图5.8所示，由于$D=K[NO_3^-]^3\cdot[TBP]^3$加上盐析作用，使分配系数与硝酸浓度的关系曲线呈“S”形。

5.3.6 盐析剂

在中性络合萃取和离子缔合萃取体系中，常使用盐析剂以提高被萃组分的分配系数。盐析剂是一种不被萃取、不与被萃物结合，但与被萃物有相同的阴离子而可使分配系数显著提高的无机化合物。

盐析剂的作用是多方面的：同离子效应；盐析剂离子的水化减小了自由水分子浓度，抑制了被萃组分的水化或亲水性；盐析

络合剂（如EDTA等）作抑萃络合剂，它使分配系数减小，但却能增大相邻稀土元素的分离系数。

5.3.8 操作与设备

萃取相比是主要操作因素之一。连续操作时，相比即为有机相和水相的流量比。当其他条件相同时，增大相比，可提高萃取率，有助于防止出现三相和乳化现象。但提高相比，会降低有机相中萃取剂的饱和度，以致降低萃取的选择性。同时，增大相比要求增大设备容积和生产周期，有时还会降低分配系数和增加生产成本。因此，应通过试验确定其适宜值。

此外，应适当控制搅拌混匀程度，设法提高级效率。同时，适当提高萃取温度也有利于提高萃取效率。

无疑，萃取率与萃取设备的类型、结构等因素密切相关。

5.4 萃取工艺

5.4.1 萃取流程

萃取可采用一级或多级（串级）的形式进行。多级萃取时又可根据有机相和水相的流动接触方式分为错流萃取、逆流萃取、分馏萃取和回流萃取等形式。

5.4.1.1 一级萃取

将料液与新有机相混合至萃取平衡，然后静止分层而得到萃余液和负载有机相，此为一级萃取。一级萃取的物料平衡为：

$$V_A \cdot X_H = V_O Y_K + V_A \cdot X_K$$

式中 V_O，V_A——有机相和水相体积；

X_H，X_K——水相中被萃物的原始浓度和最终浓度；

Y_K——为负载有机相中被萃物的浓度。

$$\because \quad D = \frac{Y_K}{X_K}, \quad R = \frac{V_O}{V_A}$$

$$\therefore \quad DR = \frac{X_H}{X_K} - 1$$

虽然一级萃取流程简单，但萃取分离不完全，在生产中应用较少。但实验室中常用一级萃取的方法优选最佳萃取操作条件和进行萃取剂的基本性能测定，如测定萃取剂的饱和容量，对酸的萃取能力、萃取平衡时间，考查萃取剂浓度、料液pH值、金属离子浓度、相比、洗液pH值、温度等因素对分配系数、分离系数和萃取率的影响。

5.4.1.2 错流萃取

错流萃取是一分原始料液多次分别与新有机相混合接触，直至萃余液中的被萃组分含量降至要求值时为止的萃取流程。每接触一次（包括混合、分层、相分离）称为一个萃取级。图5.9为三级错流萃取简图。由于每次皆与新有机相接触，故萃取较完全。但错流萃取的萃取剂用量大，负载有机相中被萃物的浓度低，最后几级的分离系数低。

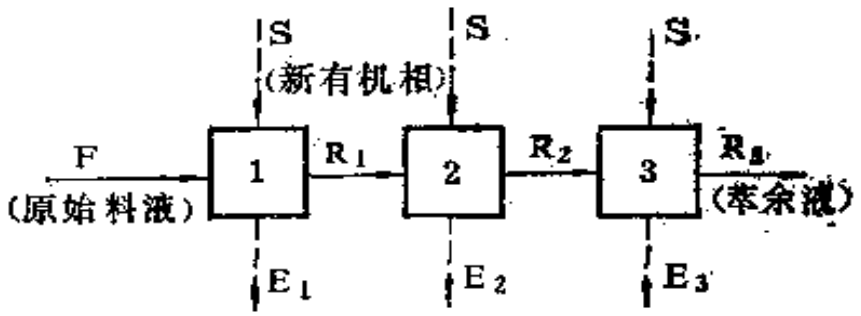


图 5.9 三级错流萃取图

设m_0为被萃物原始总量，m_1为一次萃取后残留在水相中的被萃物总量，m_0-m_1为一次萃取后进入有机相中的被萃物总量，可得：

$$D=\frac{(m_0-m_1)/V_0}{m_1/V_A}=\frac{(m_0-m_1)V_A}{m_1V_0}$$

整理后得：

$$\frac{m_1}{m_0}=\frac{1}{DR+1}$$

$\frac{m_1}{m_0}$为经一次萃取后留在水相中的被萃物的重量分数，称为

萃余率(φ)。若一次萃取后的萃余液进行第二次萃取，第二次萃取后留在水相中的被萃物总量为m_2，则：

$$D=\frac{(m_1-m_2)/V_0}{m_2/V_A}=\frac{(m_1-m_2)V_A}{m_2V_0}$$

整理后得：

$$\frac{m_2}{m_0}=\left(\frac{1}{DR+1}\right)^2$$

同理可得：

$$\frac{m_n}{m_0}=\left(\frac{1}{DR+1}\right)^n$$

若已知单级萃取的分配系数D，相比R和萃取级数n即可计算出经n级错流萃取后留在水相中的被萃物的重量百分数。反之，若已知原始料液和萃余液中被萃物的重量、分配系数和相比，即可求得所需的萃取级数：

$$n=\frac{\lg m_0-\lg m_n}{\lg(DR+1)}$$

5.4.1.3 逆流萃取

逆流萃取为水相（料液F）和有机相（S）分别从萃取设备的两端给入，以相向流动的方式经多次接触分层而完成萃取过程的萃取流程。图5.10为五级逆流萃取简图。逆流萃取可使萃取剂得到充分利用，适于分配系数和分离系数较小的物质的分离，只要适当增加级数即可达到较理想的分离效果和较高的金属回收率。但级数太多，进入有机相的杂质量也将增加，产品纯度下降。

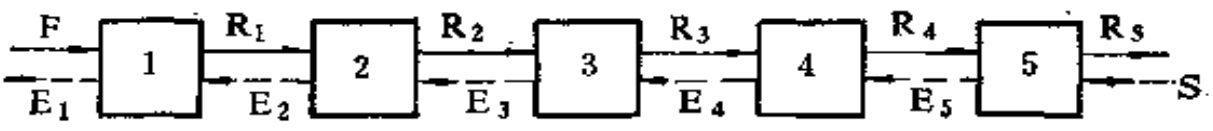


图 5.10 五级逆流萃取简图

逆流萃取理论级数可用计算法，图解法或模拟试验法求得。

1．计算法：

若有机相和水相互不相溶，且各级分配系数不变，则：

$$D=\frac{y_1}{x_1}=\frac{y_2}{x_2}=\frac{y_3}{x_3}=\cdots=\frac{y_n}{x_n}$$

第一级被萃物重量平衡为：

$$V_A\cdot x_H+V_0y_2=V_Ax_1+V_0y_1$$

$$V_Ax_H+V_0Dx_2=V_Ax_1+V_0Dx_1$$

$$x_1=\frac{V_Ax_H+V_0Dx_2}{V_A+V_0D}=\frac{x_H+RDx_2}{1+RD}$$

$$=\frac{x_H+\mu x_2}{1+\mu}$$

$$=\frac{\mu(\mu-1)x_2+(\mu-1)x_H}{\mu^2-1}$$

第二级被萃物重量平衡为：

$$V_Ax_1+V_0y_3=V_Ax_2+V_0y_2$$

$$V_Ax_1+V_0Dx_3=V_Ax_2+V_0Dx_2$$

$$(1+\mu)x_2=\mu x_3+x_1=\mu x_3+\frac{\mu x_2+x_H}{1+\mu}$$

$$=\frac{\mu(\mu+1)x_3+\mu x_2+x_H}{\mu+1}$$

$$x_2=\frac{\mu(\mu+1)x_3+x_H}{\mu^2+\mu+1}$$

$$=\frac{\mu(\mu^2-1)x_3+(\mu-1)x_H}{\mu^3-1}$$

同理，对n级可得：

$$x_n=\frac{\mu(\mu^n-1)x_{n+1}+(\mu-1)x_H}{\mu^{(n+1)}-1}$$

若有机相不含被萃物，即$y_{n+1}=0$，$x_{n+1}=\frac{y_{n+1}}{D}=0$

$$\therefore \quad x_n = \frac{(\mu-1)x_H}{\mu^{n+1}-1}$$

由于水相和有机相互不相溶，原始料液与萃余液体积相等，

即 $\frac{m_n}{m_0} = \frac{x_n}{x_H} = \varphi$，

$$\therefore \quad \varphi = \frac{\mu-1}{\mu^{n+1}-1}$$

$$n = \frac{\lg\left(\frac{\mu-1}{\varphi}+1\right)}{\lg\mu} - 1$$

当$\mu=1$时，上式不适用，此时可利用：

$$\lim_{\mu\to 1} \quad \frac{\mu-1}{\mu^{n+1}-1} = \frac{1}{(n+1)\mu^n} = \frac{1}{n+1}$$

即

$$\varphi = \frac{1}{n+1}$$

对于难萃物质，$\mu<1$，而$\mu^{n+1}\ll 1$，可得：

$$\varphi \doteq 1-\mu$$

若μ恒定，n是φ的函数。为简化计算，可预先固定μ绘制对φ的关系曲线（图5.11），采用查曲线法求取n值。但多级萃取时，各级分配系数不同，故计算值偏差较大，只当被萃物浓度较低时，才可大致适用。

例：用5%TBP煤油溶液从组成为U_3O_8 10克/升，ThO_2 170克/升的料液中逆流萃铀，$R=2$，$D_U=3$，要求萃余液中U_3O_8含量为6.42毫克/升，问需几级才能达要求。

解：$\mu = DR = 2\times 3 = 6$

$$\varphi = \frac{0.00642}{10}$$

$$= \frac{6-1}{6^{n+1}-1}$$

$$n = 4$$

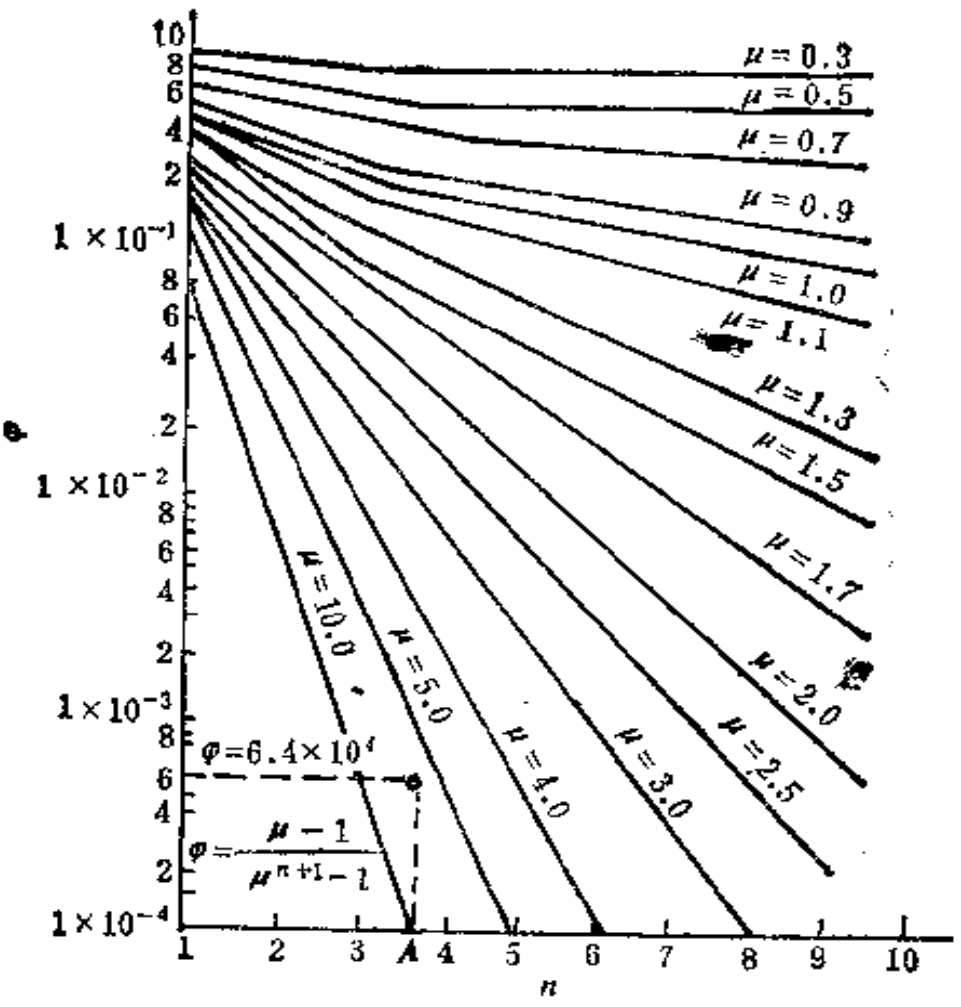


图 5.11　逆流萃取级数计算图

已知$\varphi=6.42\times10^{-4}$，$\mu=6$，从图5.11中也易找到$A$点即可查到$n=4$。

2．图解法：

当分配系数不是定值且变化较大时，不能使用计算法，一般是用图解法求得理论级数。多级逆流萃取时，各级出口浓度x_1，y_1；x_2，y_2；……x_n，y_n之间是两相平衡浓度的关系，某组分在两相间的分配除与其浓度有关外，还与其他组分、酸度等因素有关。实际萃取过程中，各级中的这些因素均为变数。为了反映实际情况，需采用多级平衡数据，可将料液稀释成不同浓度按规定相比或不稀释而改变相比进行试验可得到n组互成平衡的浓度数据。若有分液漏斗模拟试验提供的平衡数据则更接近实际。据这

些平衡浓度数据可绘制平衡曲线（萃取等温线）（图5.12）。

相邻两级的两相浓度之间的关系可用物料衡算法求得，对1～m级作金属平衡：

$$V_A X_H + V_0 Y_{m+1} = V_A X_m + V_0 Y_1$$

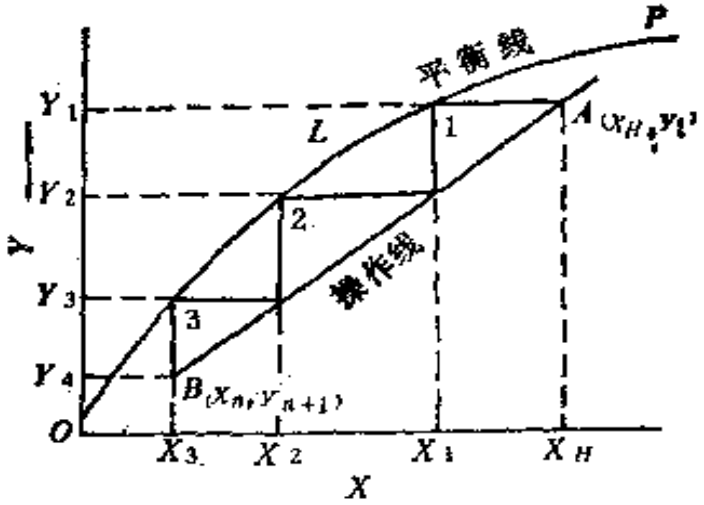


图 5.12　图解法求理论级数

$$Y_{m+1} = \frac{V_A}{V_0} X_m + Y_1 - \frac{V_A}{V_0} X_H$$

$$= \frac{1}{R}(X_m - X_H) + Y_1$$

此方程为直线方程，它在X—Y图上作的直线称为操作线。其斜率为相比的倒数，它通过点$A(X_H, Y_1)$和点$B(X_n, Y_{n+1})$。通常进口料液浓度X_H，进口有机相浓度Y_{n+1}，萃余液浓度X_n，出口负载有机相浓度Y_1及相比R均是工艺上规定的已知条件，故可用连接$A(X_H, Y_1)$，$B(X_n, Y_{n+1})$两点或通过A点（或B点）作斜率为$\frac{1}{R}$的直线的方法作操作线。

有了平衡线和操作线，可用梯级法求得理论级数，通过点A作横坐标平行线交于平衡线得到与Y_1平衡的水相浓度X_1，作纵坐标的平行线可在操作线上得到和X_1对应的Y_2，依次作阶梯，

直至B点达到所要求的萃余液中的浓度X_n为止，所得的阶梯数即为理论萃取级数（图中为三级）。

图解法的前提是萃取体系的pH值恒定，当pH值变化时应用空间坐标系，此时平衡曲线为平衡曲面，操作线为操作面，上面讨论的平面坐标图仅是pH值为某值时的一个截面。

上述求得的是每级均达平衡时的理论级数。实际操作是接近平衡而未达平衡，故平衡线和操作线均与实际有偏差，实际萃取级数应略高于理论级数。

3．模拟试验法

模拟法是经常采用的一种试验方法，是在分液漏斗中用间歇操作模拟连续逆流多级萃取过程的试验。其目的是检验所定工艺条件是否合理、产品能否达要求，发现过程中可能出现的各种现象（如乳化、三相等）以及最终确定所需的理论级数。

五级逆流萃取分液漏斗模拟试验方案图如图5.13所示，图中符号同前，取5个分液漏斗分别编成1、2、3、4、5五个标号，先将料液和有机相加入3#，摇动混匀（摇动时间等于其平衡时间），静止分层，水相转入4#，有机相转入2#，将新有机相加入4#，料液加入2#，摇动2#，4#，静止分层，依次按方案图所示负载有机相向左移动，萃余液向右移动。随排数的增加，所得萃余液被萃组分的浓度逐渐增加直至等于R_5的浓度，而负载有机相中被萃组分的浓度逐渐降低直至等于E_1的浓度。通常当4～5分萃余液的浓度保持恒定时，则认为模拟系统达到了稳定，试验即可停止。实际试验时，一般出液排数为级数的二倍以上就可认为该萃取体系已达平衡。

试验稳定后，将最后五个分液漏斗中的两相进行分析，将X_1，Y_1；X_2，Y_2；……各点绘于$X-Y$图上可得一条实际萃取平衡线，将X_H，Y_1；X_1，Y_2，……各点绘于$X-Y$图上可得一条实际操作线，从而可绘出系统的实际萃取平衡图。

5.4.1.4　分馏萃取

分馏萃取是加上逆流洗涤的逆流萃取（图5.14），又称为双

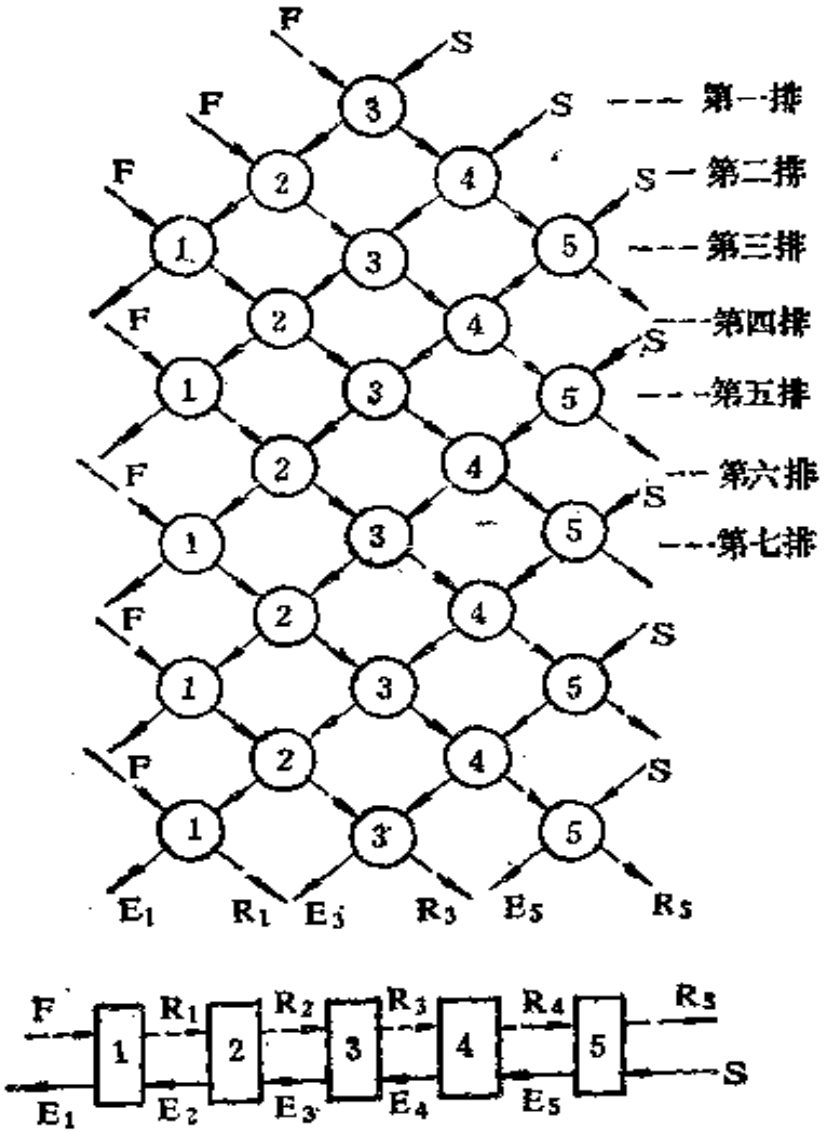


图 5.13　五级逆流萃取分液漏斗模拟试验方案图

溶剂萃取。此时有机相和洗涤剂分别由系统的两端给入，而料液由系统的某级给入。分馏萃取将逆流洗涤和逆流萃取结合在一起，通过逆流萃取保证较高的回收率，而通过逆流洗涤保证较高的产品的品位，使回收率和品位可以同时兼顾，使分离系数小的组分得到较好的分离。此流程在实践中应用最广。

分馏萃取的计算方法与精馏有相似之处，但算法复杂而不统一，一般是用模拟试验法较符合实际。图5.15为图5.14流程的分液漏斗模拟试验方案图，图中W代表洗涤剂，其他符号同前。取9个分液漏斗，分别编成1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#、8#、9#，在5#加入料液，有机相和洗涤剂，摇动混匀，静止分层后，有机相转

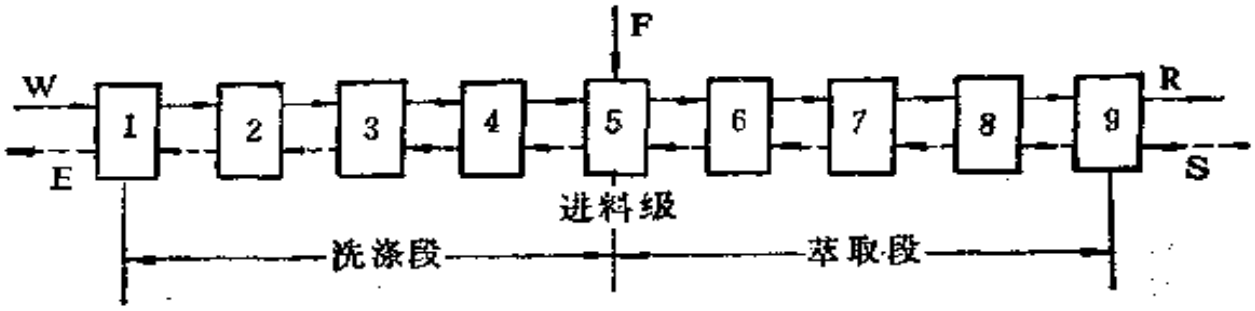


图 5.14　五级萃取四级洗涤的分馏萃取流程简图

入4#，水相转入6#、在4#加入洗涤剂，6#加入新有机相，摇动4#、6#、静止分层，按图中所示顺序，水相向右移动，负载有机相向左移动，直至负载有机相E和萃余液R中的组分含量达恒定时为止，此时萃取体系达平衡。

模拟试验时分液漏斗的摇动混匀时间要足够长（一般为3～5分钟），相分离应完全。过程开始后，不应以任何形式改变条件，否则应重新开始。试验所用料液、有机相组成和相比应与生产条件相同。当体系平衡后仍达不到预期的分离效果，则应调整级数，重新试验，直至获得满意结果为止。

5.4.1.5　回流萃取

回流萃取是改进的分馏萃取，其流动方式相同，只是使组分回流（图5.16）。设A、B两组分分离，A为易萃组分，B为难萃组分，若萃取剂中含有一定量的B组分或洗涤剂中含有一定量的A组分、或者同时使有机相中含B组分和洗涤剂中含A组分，则分馏萃取即变为回流萃取。组分回流可以提高产品品位，提高分离效果，但产量低些。操作时萃取段水相中残留的少量A组分与有机相中的B组分“交换”，从而提高了水相中B组分的含量。在洗涤段，有机相中的少量杂质B可与洗涤剂中的A“交换”，从而提高了有机相中A的含量。图中转相段的作用是使循环有机相与萃余水相接触，使其含有一定量的B组分，以使组分回流。

5.4.2　溶剂处理

市售萃取剂常含有某些杂质，尤其是使用一定时间后，由于降解、聚合变质，“中毒”乳化等原因常出现相分离性质变差，

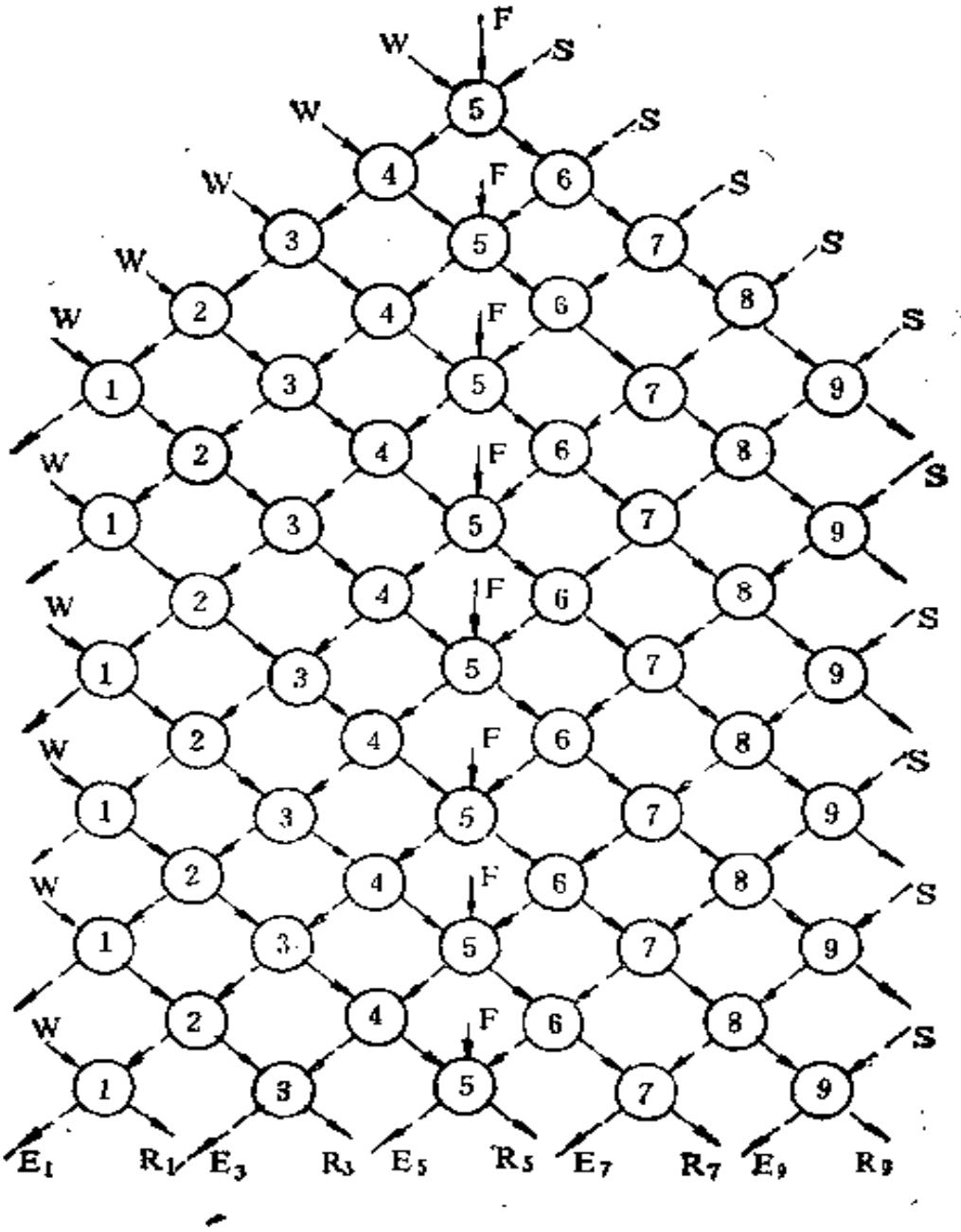


图 5.15　五级萃取四级洗涤分馏萃取模拟试验方案图

萃取率下降等现象。为了使萃取过程能高效稳定地进行，常要求对溶剂进行预处理或再生，目的是除去溶剂中的某些杂质以及预先准备一种能与被萃组分相交换的离子。常用的处理方法为水洗、酸洗、碱洗、络合洗涤及蒸馏等。

如TBP为无色透明液体，含少量杂质时颜色变黄，其主要杂质为磷酸～丁酯（MBP）、磷酸二丁酯（DBP）、正丁醇、正丁醛和焦磷酸四丁酯及少量无机物等。使用过程中，辐射和水解作

用可使TBP产生降解反应，产生MBP和DBP等杂质。MBP和DBP对某些杂质的萃取能力强，会污染产品，反萃也较困难，而且MBP和DBP有亲水基（—OH），可与金属离子络合而不进入有机相，与三价和四价金属离子络合时易生成难溶化合物，易出现三相。P_{350}比TBP稳定，但循环时间长时也产生一些降解杂质。故使用前或使用一定时间后的TBP和P_{350}均需进行处理。通常采用酸碱洗涤法处理，即以R＝1用水洗，搅拌0.5～1分钟后，用5%Na_2CO_3溶液以R＝2～1搅拌1～2分钟，碱洗三次，然后用无离子水洗至中性即可使用。有时可用$KMnO_4$溶液洗以除去易氧化杂质（如醇等）。为了保持萃取过程的酸度，可将已除去杂质后的萃取剂与空白酸液混合萃取，使萃取剂预先为酸饱和。要求高时可用蒸馏法处理。此时将TBP与0.4%NaOH液以R＝0.2放入蒸馏器中，通入水蒸气进行常压蒸馏，挥发性杂质（如丁醇等）随水蒸气逸出，MBP和DBP则生成水溶性钠盐，焦磷酸酯水解溶于水中，蒸馏至馏出液体积为原始混合液体积的1/3时为止。提纯后的TBP用无离子水洗数次即可使用。如需干燥，可用真空温热的方法进行。

多数萃取剂在进入萃取段前需进行预处理，有的萃取剂的预处理与反萃同时进行，反萃后的有机相可直接返回萃取段。如酸性萃取剂或螯合萃取剂萃取金属要求用酸的形式时，Lix系萃取剂反萃后可直接返回萃取段使用。用有机胺（如叔胺）萃铀时，用碳酸钠液或氯盐反萃后可直接返回使用。

有时为了保证萃取过程的pH值恒定，要求采用盐的形式而不用酸的形式，反萃后的有机相则需附加处理，如用P_{204}的钠皂萃钴：

$$\overline{2(RO)_2PO(ONa)} + CoSO_4 \overset{\text{萃取}}{\rightleftharpoons}$$

$$\overline{[(RO)_2POO]_2Co} + Na_2SO_4$$

$$\overline{[(RO)_2POO]_2Co} + H_2SO_4 \overset{\text{反萃}}{\rightleftharpoons}$$

$$\overline{2(RO)_2PO(OH)} + CoSO_4$$

$$\overline{2(RO)_2PO(OH)} + 2NaOH \xrightleftharpoons{\text{预处理}}$$

$$\overline{2(RO)_2PO(ONa)} + 2H_2O$$

将P_{204}转变为钠皂可使萃取时水相的pH值不发生变化，以利于稳定萃取操作。

能萃酸的萃取剂用酸反萃时能萃取酸，当其返回萃取时将使萃取时的酸度发生变化。因此，返回前应将酸脱除，如Kelex100由于有碱性氮原子，与脂肪胺一样能形成酸式盐：

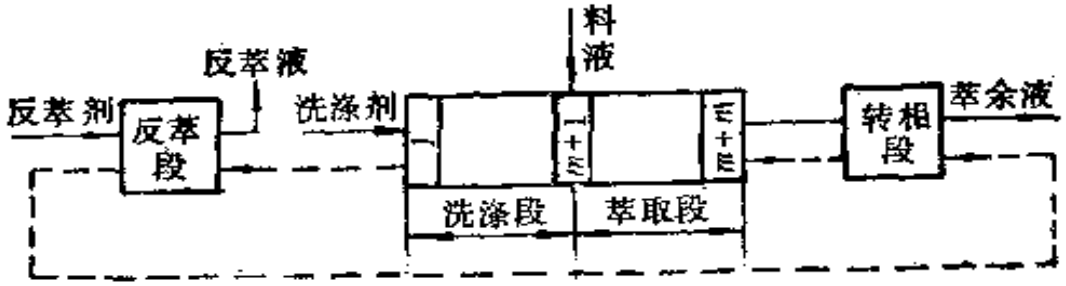
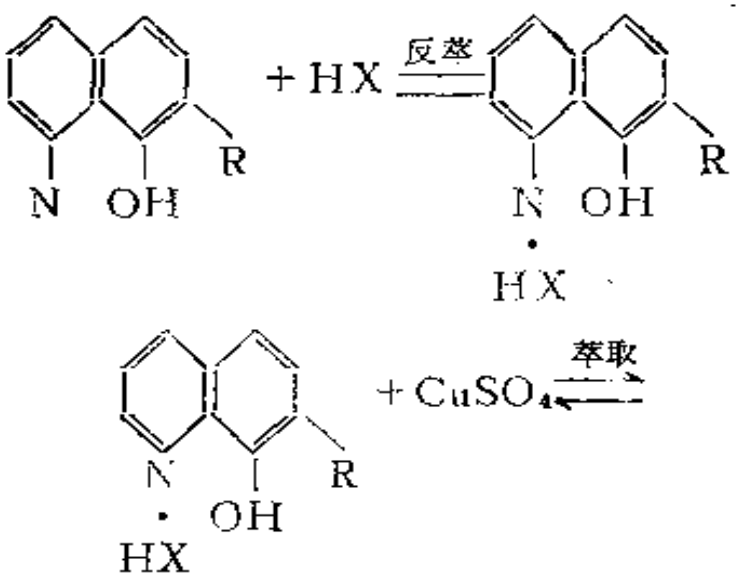
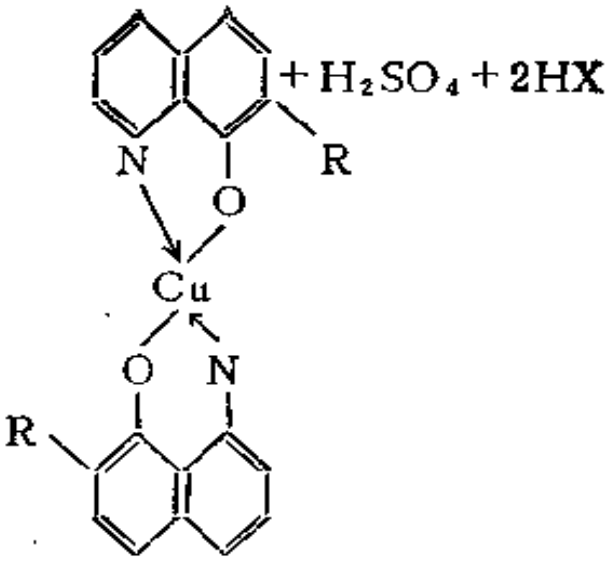


图 5.16 回流萃取流程简图





从上可知，与有机相中没有酸分子HX时比较，此时酸度增加了一倍，同时萃铜前需预先将酸置换出来，这将降低萃取速度。因此，反萃后应用水将有机相中的酸脱除。

有机胺萃取用硝酸盐反萃时，所得的有机胺盐也需用碱液处理，以脱除亲和力大的硝酸根。

当某些杂质在有机相产生积累不为正常反萃剂反萃时，循环一定时间后，有机相的容量下降，严重时将出现乳化现象，此时应采取相应的试剂进行处理。如用P_{204}进行稀土分组时，一部分重稀土会在有机相积累，严重时会在槽内产生腊状物，此时可用5%NaOH和5～10%Na_2CO_3溶液按R＝1:1.5，在60～80℃条件下反萃，使其呈$R(OH)_3$、$R_2(CO_3)_3$沉淀，反萃有机相水洗至中性再用0.5N盐酸酸化，调配后即可再用。也可用草酸络合法，使稀土沉淀析出，铁草酸盐进入水相，有机相水洗酸化，调配后即可再用。

5.4.3 萃取过程的乳化和三相

乳化和三相是萃取过程中常见的现象，它不仅影响萃取过程的正常进行，而且降低萃取分离效率，增加试剂消耗及生产成本。液-液萃取的混合过程使一相分散在互不相溶的另一相内，形成不稳定的乳浊液，当外力消除后，乳浊液即聚集分相。当有机相(O)分散在水相(A)中时则形成油-水（水包油)O/A乳浊液，此时有机相为分散相，水相为连续相。混合时那一相为分散相或

连续相，与有机相和水相的性质及相比有关。通常比例大的一相为连续相，比例小的一相为分散相。由于澄清分层时间大致与连续相的粘度成正比，而水相的粘度比有机相小得多，故通常选用水相为连续相，有机相为分散相，以加速分层过程。

乳化是指两相混合后长期不分层或分层时间很长，形成稳定乳浊液的现象。乳化严重时，在两相界面常产生乳酪状的乳状物，非常稳定，且愈积愈多，严重影响分离效率和萃取操作。

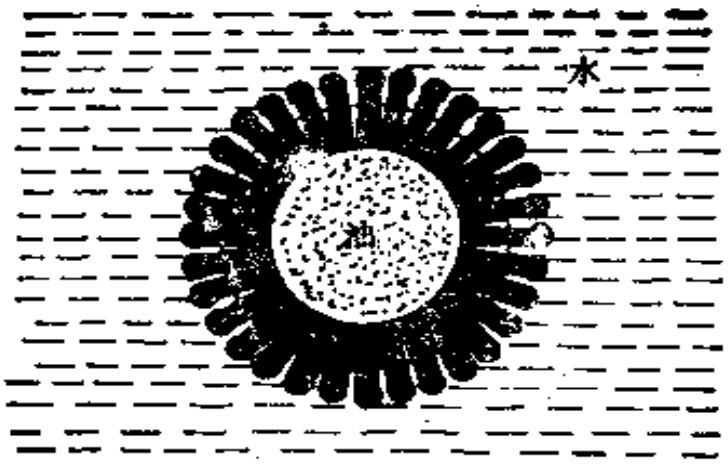
混合时，若气体分散在液体中则会形成泡沫，可形成油包气型或水包气型泡沫。有的泡沫不稳定，澄清时即消失。但有的相当稳定，长期不消失。萃取过程中的泡沫现象系指这种稳定泡沫而言，大量的泡沫对萃取过程不利。

萃取过程正常时只存在两个液相，若在两相之间或水相底部出现第二个有机相，则认为萃取过程出现了三相。三相的形成对萃取不利。

乳浊液和泡沫在本质上皆为胶体溶液，只是分散质不同．它们的形成与物质的表面特性有关。三相的形成常与萃合物的溶解度有关。若溶液中含有亲连续相而疏分散相的表面活性物质（可为无机物或有机物），且有一定的浓度，可在界面形成具有一定强度和密度的界面膜，则此表面活性物质可使混合时形成的不稳定乳浊液转变为稳定的乳浊液，此表面活性物质即成了乳化剂。某些有机表面活性物质（如醇、醚、酯、有机酸、无机酸酯、有机酸盐、胺盐等）和无机表面活性物质（如Si、Ti、Zr、Fe等的水解产物，带入的灰尘、矿粒、炭粒等），当其亲水时，则可能形成水包油型乳浊液；当它们亲油时，则可能形成油包水型乳浊液（图5.17）。

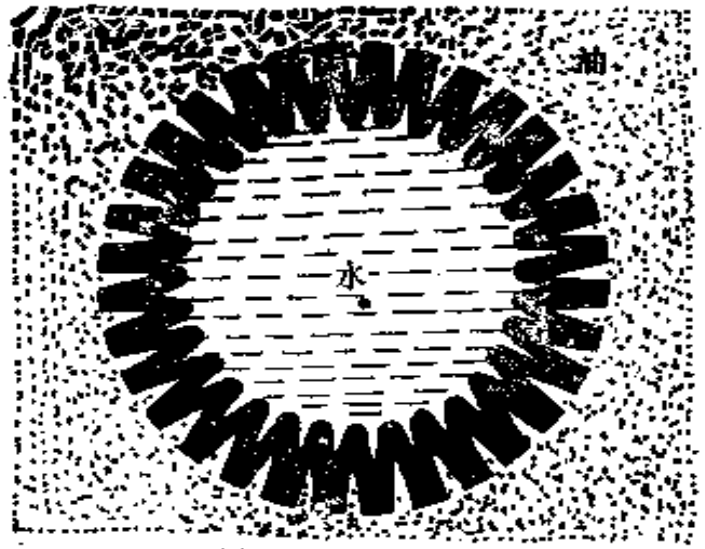
除表面活性物质外，带电微粒有时也可能形成稳定的乳浊液。

某些萃取剂本身就是一种较强的乳化剂，如环烷酸、脂肪酸钠皂或铵皂为亲水表面活性物质，能形成O/A型乳浊液。试验表明，环烷酸用氨水皂化即成乳浊液，放置数天不分层，甚至呈胶



O/A型（K，Na 等一价金属脂肪酸盐）

a



A/O型（Ca^{2+}，Mg^{2+}，Al^{3+}等脂肪酸盐）

b

图 5.17 脂肪酸盐引起乳化示意图

冻。酸性磷酸酯如P_{204}在强碱性溶液中也是一种较强的亲水乳化剂。中性磷型萃取剂因呈电中性，一般没有乳化能力，P_{204}萃取时加入TBP可减轻乳化现象。

形成三相可能是由于生成了不同的萃合物或是萃合物的聚合作用使其在有机相中的溶解度下降或是由于萃取剂的容量小，萃合物在有机相中的溶解度有限。水相中被萃物浓度过高时也可能产生三相。

发现乳化和三相现象时，首先应查清乳浊液类型，分析产生乳化和三相的原因，然后才能采取相应措施防止和消除乳化和三相现象。实践中可采用稀释法、染色法、电导法或滤纸润湿法鉴别乳浊液类型。前两种方法均利用乳浊液连续相可与某液滴（水或有机溶剂）混匀的原理进行鉴别。电导法是利用连续相的电导与某相电导相近的原理鉴别。滤纸润湿法是利用水能润湿滤纸而一般有机相不润湿滤纸的原理进行鉴别，能润湿的为O/A型，否则为A/O型。

防止乳化的关键是防止表面活性物质被带入萃取体系。因此，料液须严格过滤，以除去固体微粒或“可溶性”硅酸等有害杂质，有时可加入适当的凝聚剂；可预先用酸碱洗涤法处理有机相，以除去某些溶于酸碱的表面活性物质；可加入某些助溶剂或极性改善剂以改善有机相的物化性质。此外，还应严格控制过程的操作条件，如控制酸度以防止硅、钛、锆、铁的水解，控制搅拌强度以防止分散相的液滴过细，应避免空气进入液流中以防止形成泡沫，还应控制相比，密度差等。有时虽然采取了某些预防措施，但萃取过程仍产生乳化现象，此时须采取破乳措施才能保证萃取操作的正常进行。一般可采用转相法或改善某些操作条件的方法破乳。转相法是使O/A型转为A/O型或相反，如增大有机相体积可使O/A型转为A/O型，此时亲连续相的乳化剂变为亲分散相，故稳定的乳浊液转变为不稳定的乳浊液。有时提高酸度、增大相比、提高温度、降低搅拌强度等对消除乳化也可起一定的作用。有时加入某些络合剂可抑制某些杂质的乳化作用（如F^-可抑制Si、Zr等），有时加入某些表面活性物质可以顶替界面起乳化作用的表面活性物质或加入某些还原剂均可起破乳作用。

5.4.4 萃取设备

萃取设备繁多，可大致分为塔式和槽式两大类，常用的为脉冲萃取塔和混合-澄清槽。

脉冲萃取塔分脉冲填料塔和脉冲筛板塔，冶金工业用的为脉冲筛板塔，其结构如图5.18所示，由塔体和脉冲发生器两部分组

成，塔体可用金属材料或有机玻璃等制成，一般为空心圆柱体，柱内每间隔一定高度（约50～100毫米）装有与塔身空隙极小的筛孔塔板，板上按一定方式钻有小孔，孔径为3～4毫米，孔洞自由截面占23～26%，其作用是使两相混合，增加接触面积，阻止

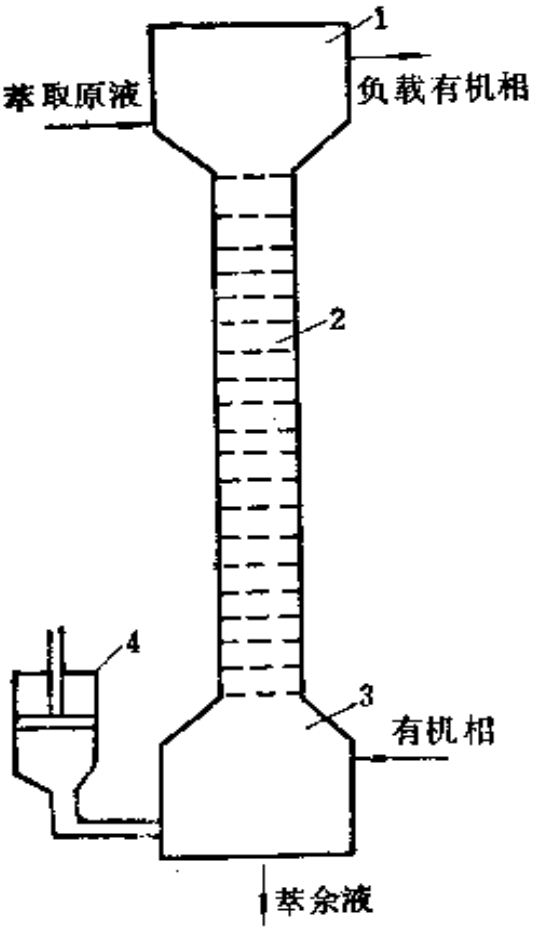


图 5.18　脉冲筛板塔

1—上澄清室；2—筛板；3—下澄清室；4—脉冲发生器

纵向混合。脉冲发生器（如脉冲泵等）用管道与塔体连接，产生的脉冲频率为60～120次/分，振幅10～30毫米，脉冲使塔体内液体产生往复运动，强化两相的搅拌接触，增大分散程度和湍动作用，以提高萃取效率。操作时料液由上部给入，有机相由下部给入，两相利用密度差相向流经塔体，筛板和送入的脉冲强化了两相的接触，有利于加速化学反应和提高扩散速度。脉冲筛板塔较其他塔式设备（如填料塔、转子塔、空气搅拌塔等）的效率高，

除用于清液萃取外，还可用于固体含量小于20～30% 的矿浆萃取。

混合澄清槽有各种不同结构，液体的混合可采用机械搅拌和脉冲搅拌两种方法。目前冶金工业广泛使用的是机械搅拌的卧式混合澄清槽，其单级结构如图5.19所示，主要由混合室、澄清室和搅拌器组成。级间通过相口紧密相连，操作时两相的活动呈逆流（图5.20）。混合室中装有搅拌器，搅拌器的作用是使两相充分接触，保证级间水相和混合相的顺利输送。混合室分上下两部分，下部为前室，它使水相连续稳定地进入混合区，前室和混合区通过圆孔相连，前室的一侧有水相进口与邻室的澄清室相通，藉搅拌器的搅拌将邻室的水相从相口抽吸过来。混合室的另一侧有有机相进口，它与下一邻室的澄清室的溢流口相通，有机相靠搅拌器搅拌造成的液位差从下一室流入混合室。本级混合室与澄清室间有混合相口，混合后的混合相由此相口进入澄清室分层。澄清室的作用是使混合相澄清分层，其一侧上部有溢流口，另一

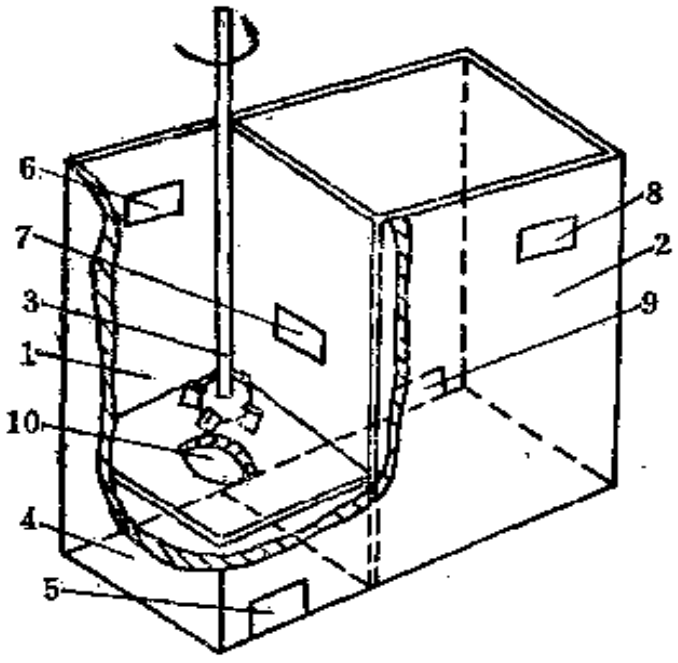


图 5.19 混合澄清槽的单级结构

1—混合室；2—澄清室；3—搅拌器；4—前室；5—水相入口；6—有机相入口；7—混合相入口；8—有机相出口；9—水相出口；10—前室圆孔

侧下部有水相出口，分别与上一级和下一级的混合室相通。因此，两相液流在同级作顺流流动，在各级间呈逆流流动。卧式混合澄清槽结构简单、紧凑，操作稳定，易维修制造，但占地面积大，动力消耗大。

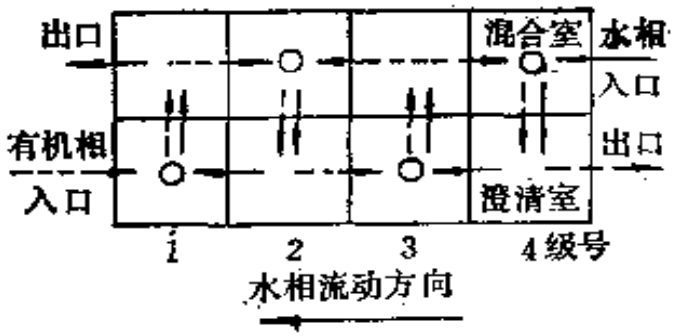


图 5.20 混合澄清槽两相流向图

图5.21为矿浆萃取用的双孔斜底箱式混合澄清槽，与清液萃取用的混合澄清槽的区别在于澄清室内有斜底，以利于矿浆下滑进入混合室。混合室内没有假底，混合室的进料和出料依靠两个相口，在本级混合室和澄清室间隔板下有一矩形孔（称下相口），其作用是进矿浆和出有机相，用插板调节大小以控制澄清室内矿浆液面高度。在级间隔板上部有一矩形孔（称上相口），其作用是进有机相，出混合矿浆和有机相回流。萃取以强制逆流方式进行，矿浆给入第一级澄清室，沿斜底下滑至下相口，藉搅拌作用进入混合室与有机相混合，混合相由上相口甩出进入第二级澄清室进行分层，以此方式完成各级萃取。萃余矿浆由末级底部排出。贫有机相从最末级加入后经过各级混合室与矿浆逆流接触，负载有机相从第一级澄清室溢流出去。该类型设备宜用于处理固体含量为20～30%的经稀释或分级稀释后的浸出矿浆。目前矿浆萃取的主要问题是萃取剂的损失太大，几乎为清液萃取的3～4倍，改进设备结构，采用适当的乳化抑制剂，减少萃取剂在矿浆固体上的吸附损失等是矿浆萃取尚待解决的问题。

由于生产中常用的是箱式混合澄清槽，现讨论其计算方法。预先通过试验确定料液量（A）、相比（R）、平衡时间（t）和

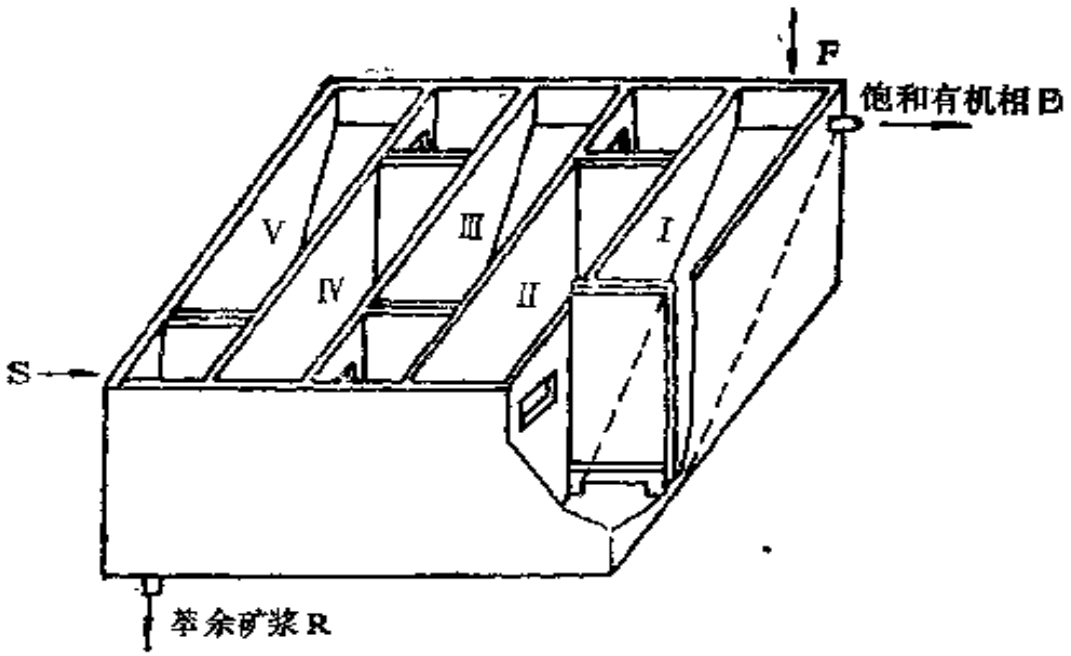


图 5.21　双孔斜底箱式混合澄清槽

澄清时间等条件。混合室主室的有效容积V_m计算式为：

$$V_m=(A+RA)t/\phi$$

式中　V_m——混合室主室的有效容积（升）；

A——水相（料液）流量（升/分）；

t——平衡时间，一般为1～3分钟；

ϕ——容积利用系数，生产中$\phi=0.7\sim0.85$，实验设备为$\phi=0.65\sim0.7$。

混合室主室为长方体，截面为正方形，截面边长与高之比为1:1～1.5，混合室前室与主室之比视设备大小而异，不宜太高以减少贮液量。混合室和澄清室的高度与宽度之比一般为2～3。澄清室与混合室仅长度不同，其长度取决于澄清时间。澄清时间一般为平衡时间的2～6倍，故澄清室的容积一般为混合室的2～6倍。

相口是混合室与澄清室及级间连接的通道，设计时应保证液体连续逆流和操作稳定正常，流体阻力小，结构简单易于制造，并应防止液体短路和返混。混合相口有孔洞式、罩式和百叶窗式三种，位于槽体有效高度的1/2至2/3处，须高于澄清室两相界面。

确定混合澄清槽单级尺寸后，根据求得的萃取级数即可算出混合澄清槽的尺寸。

例：某萃取工段处理料液量6米³/小时，试验确定R＝1:3，t＝5分钟，澄清时间为20分钟，试确定混合室和澄清室的尺寸。

解：$A=\frac{6\times1000}{60}=100$升/分，取$\phi=0.8$

则 $V_{\text{混}}=\frac{\left(100+\frac{1}{3}\times100\right)\times5}{0.8}=833.1$升

若混合室主室边长与高之比为1:1.3，设边长为X，则：

$X^2\times1.3X=833$，$X^3=0.641$米³，$X=0.862$米，

$h=1.3X=1.1$米

若前室高度为0.5米，则总高度为1.6米。

由于澄清时间为平衡时间的4倍，故澄清室长度为混合室长度的4倍。因此，单级尺寸为：$L\times B\times H=4.3\times0.86\times1.6$米³

若为5级，则混合澄清槽尺寸为$4.3\times4.3\times1.6$米³。这一尺寸为至混合相口处的容积，其外形尺寸应包括各隔板厚度以及相口上方的高度。

5.4.5 萃取过程的控制与操作

由于生产中常用混合澄清槽，现仅讨论其控制和操作：

1．溶液配制：必须按要求准确地配制各种溶液，以稳定正常操作；

2．开槽：先在萃取段的各槽加入一定量的有机相，在搅拌下让料液进入进料级的混合室，至水相开始从末级流出时再按流量要求将有机相加入末级的混合室。在洗涤段的各槽先加入部分洗涤液，在搅拌下使负载有机相进入洗涤段末级的混合室，至有机相从首级流出时再按流量要求将洗涤剂加入首级的混合室。有时为加速槽体平衡，可采用负载有机相充槽的启动方式。无论采用何种充槽方式，充槽溶液量均按接近工艺要求的相比考虑。当各种溶液正常进料、相界面调整符合要求后，槽子可进入正常运

转；

3．运转：调节各级搅拌器桨叶大小和位置，使各级溶液由前室进入混合室的抽力基本平衡，以保持液面稳定和相界面稳定。若抽力不平衡将会出现冒槽和流空现象。此外，可调节混合室与澄清室间的隔板位置以调节相界面的高低。可调节出口三通管位置调节水相出口级的相界面。一般有机相出口稍高于水相出口，各级相界面位置由水相出口向有机相出口成阶梯形降低。混合室液面稍低于澄清室液面，以干液面稳定。

运转中应据物料平衡控制两相出口浓度，应据出口浓度调整洗涤剂或萃取剂流量，以增加洗涤能力或萃取能力。当溶液总流量超过设备允许总流量时，溶液的进口量与出口量不平衡，会出现溶液“泛滥”现象（称为液泛）。此时水相和有机相液面高于出口管道液面，有时还有夹带现象。因此，运转中应适当控制流量，保持管道畅通，防止乳化现象。

4．取样：须按时取样化验，分析结果是判断分离效果、级数分配及相比等工艺参数是否合理、操作是否正常的主要依据。

5．停槽：正常停槽顺序为：料液→其他溶液→搅拌器。停槽检修时可在停进料液后继续进空白料液运转，将槽内料液顶替出来或将各槽溶液虹吸出来供下次充槽用。非正常停槽时应先切断料液，再按正常停槽顺序操作，但动作宜快以缩短停槽时间，防止溶液倒流而破坏槽体平衡。

6 化学沉淀法净化和生产化学精矿

6.1 概述

化学处理矿物原理初期，化学沉淀法是分离净化的主要方法，如50年代初期以前，铀矿工艺中几乎全采用化学沉淀法净化和提取化学精矿。后来随着离子交换和溶剂萃取技术的发展，在净化阶段的化学沉淀法逐渐被离子交换法和溶剂萃取法所代替。目前，化学沉淀法主要用于从净化液中析出化学精矿。但在某些矿物原料的化选工艺中，化学沉淀法至今仍是主要的净化方法。此法虽简单可靠，但试剂耗量大，工序多，金属回收率较低。

化学沉淀时，要求所用沉淀剂的选择性沉淀性能高，生成的沉淀物的过滤性能较好，且价廉易得。除添加沉淀剂外，还可采用水解及蒸馏结晶、盐析等方法沉淀析出目的组分。

据化学沉淀的机理，可将化学沉淀法分为三类：分步水解法、络合水解法和难溶盐沉淀法。

6.2 分步水解法

分步水解法是分离浸出液中各种金属离子的常用方法之一。当用碱中和或用水稀释酸浸液时，其中的金属阳离子呈氢氧化物或碱式盐的形态沉淀析出。

$$M^{n+} + nOH^- = M(OH)_n$$

其标准自由能变化为：

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{M(OH)_n} - \Delta G^\circ_{M^{n+}} - n\Delta G^\circ_{OH^-}$$

$$= -RT\ln K$$

$$= RT\ln K_S \quad \lg K_S = \frac{\Delta G^\circ}{2.303RT}$$

式中 K_S——为$M(OH)_n$的溶度积。

$$\lg K_s = \lg (a_{M^{n+}} \cdot a_{OH^-}^n) = \lg a_{M^{n+}} + n \lg a_{OH^-}$$
$$= \lg a_{M^{n+}} + n(\lg K_W - \lg a_{H^+})$$
$$= \lg a_{M^{n+}} + n \lg K_W + n\mathrm{pH}$$

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{n} \lg K_s - \lg K_W - \frac{1}{n} \lg a_{M^{n+}} \qquad (6.1)$$

式中 K_W——水的溶度积，$K_W = 10^{-14}$。

表 6.1 某些金属氢氧化物溶度积常数（pK）

M^{n+}	Tl^{+}	Li^{+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Ag^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}
pK	0.2	0.3	2.3	3.5	5.3	7.9	11.3	12.7	14	14.3	14.5
M^{n+}	Ni^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	La^{3+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	UO_2^{1+}	Pm^{3+}	Pr^{3+}	
pK	15.3	15.7	16.1	16.3	19	19.8	19.9	20	21	21.2	
M^{n+}	Be^{2+}	Na^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Vo^{2+}	Y^{3+}	Sm^{3+}	Ce^{3+}	Ho^{3+}	Gd^{3+}	
pK	21.3	21.5	21.7	22	22	22	22	22	22.3	22.7	
M^{n+}	Er^{3+}	Eu^{3+}	Rn^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Hg^{+}	Hg^{2+}	Sn^{2+}	Cr^{3+}	Sc^{3+}	Pd^{3+}
pK	23	23	23	23.6	23.7	23.7	25.2	26.3	30	30	31
M^{n+}	Bi^{3+}	Al^{3+}	Ga^{3+}	Pt^{3+}	Ru^{3+}	Fe^{3+}	Sb^{3+}	Tl^{3+}	Co^{3+}	Th^{4+}	Au^{3+}
pK	31	32	35	35	36	38.6	41.4	43	43.8	44	45
M^{n+}	U^{4+}	Zr^{4+}	Ti^{4+}	Cc^{4+}	Mn^{4+}	Sn^{4+}	Pb^{4+}	Pd^{4+}			
pK	50	52	53	54.8	56	56	65.5	70.2			

从式6.1可知，溶液中金属离子呈氢氧化物沉淀的pH值与其氢氧化物的溶度积和溶液中金属离子的活度和价数有关。利用式6.1可在给定离子活度条件下计算其水解的起始pH值和终了了

表 6.2 某些金属离子呈$M(OH)_n$沉淀的平衡pH值

$M(OH)_n$	K_s	$\lg K_s$	不同浓度对沉淀的pH值		
			1M	$10^{-3}M$	$10^{-6}M$
$Tl(OH)_3$	1.5×10^{-44}	−43.82	−0.5	0.5	1.5
$Sn(OH)_4$	1.0×10^{-56}	−56.0	0.1	0.85	1.6
$Ti(OH)_4$			0.5	1.25	2.0
$Co(OH)_3$	3.0×10^{-41}	−40.52	1.0	2.0	3.0
$Sb(OH)_3$	4.0×10^{-42}	−41.40	1.2	2.2	3.2
$Sn(OH)_2$	5.0×10^{-26}	−25.30	1.4	2.9	4.4
$Fe(OH)_3$	4.0×10^{-38}	−37.40	1.6	2.6	3.6
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}	−32.72	3.1	4.1	5.1
$Bi(OH)_3$	4.3×10^{-33}	−32.37	3.9	4.9	5.9
$Cr(OH)_3$	5.4×10^{-31}	−30.27	3.9	4.9	5.9
$Cu(OH)_2$	5.6×10^{-20}	−19.25	4.5	6.0	7.5
$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-17}	−16.35	5.9	7.4	7.9
$Co(OH)_2$	2.0×10^{-16}	−15.70	6.4	7.9	8.4
$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-15}	−14.80	6.7	8.2	8.7
$Cd(OH)_2$	1.2×10^{-14}	−13.92	7.0	8.5	9.0
$Ru(OH)_3$			6.8～8.5	7.8～9.5	8.8～10.5
$Ni(OH)_2$	1.0×10^{-15}	−15.0	7.1	8.6	10.1
$Mg(OH)_2$	5.5×10^{-12}	−11.26	8.4	9.9	11.4
TlOH	7.2×10^{-1}	−0.14	13.8		

pH值，也可计算不同pH值条件下，沉淀析出氢氧化物后留在溶液中的金属离子浓度。某些金属氢氧化物溶度积的pK值列于表6.1。25℃时某些金属离子呈氢氧化物沉淀的pH值列于表6.2。从表中数据可知，金属氢氧化物的溶度积愈小，该金属离子呈氢氧化物沉淀析出的起始pH值和沉淀终了pH值愈小。反之，金属氢氧化物溶度积愈大，该金属离子愈难从溶液中呈氢氧化物沉淀析出。因此，控制pH值即可使某些金属离子选择性分离。

对一定浓度的金属阳离子而言，呈氢氧化物沉淀的起始和终了pH值的差值取决于该离子的价数。设起始浓度为1克离子/升，沉淀终了为10^{-}克离子/升，则沉淀终了pH′与沉淀起始pH°的关系为：

$$pH' - pH^\circ = \frac{-\lg 10^{-m} - (-\lg 1)}{n} = \frac{m}{n}$$

$$pH' = \frac{m}{n} + pH^\circ \qquad (6.2)$$

纯净的氢氧化物只能从稀溶液中沉淀析出。浸出液或净化液中含有大量酸根，金属离子也具有一定的浓度，因此，水解沉淀析出的常为碱式盐，不是纯净的氢氧化物。形成碱式盐的反应为：

$$(x+y)M^{n+} + \frac{nx}{m}R^{m-} + nyOH^- = xMR_{\frac{n}{m}} \cdot yM(OH)_n$$

式中 R^{m-}——相应的酸根；

x、y——系数；

n、m——金属阳离子和酸根的价数。

同理，可由其标准自由能的变化求得其水解沉淀的pH值：

$$pH = \frac{\Delta G^\circ}{2.303nyRT} - \lg K_W - \frac{x+y}{ny}\lg a_{M^{n+}} - \frac{x}{my}\lg a_{R^{m-}} \qquad (6.3)$$

从式(6.3)可知，形成碱式盐沉淀的平衡pH值与金属离子的浓度和价数、碱式盐成分（x和y）、阴离子的活度和价数有关。25℃、$a_{M^{n+}} = a_{R^{m-}} = 1$时的平衡pH值列于表6.3中。从表中数据可知，生成碱式盐的标准自由能变化愈负，则生成碱式盐沉淀的起始pH值愈小，即愈易从溶液中沉淀析出。对比表6.2和表6.3可知，金属离子呈碱式盐析出的pH值稍低于相应的氢氧化物沉淀的pH值，即金属离子较易呈碱式盐沉淀析出。

由于浸出液中某些金属离子常呈低价形态存在，用单纯水解的方法常不能使其与主体金属相分离。如从铜矿酸浸液中除铁须先将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}后才能用水解法将铁除去。从铀矿酸浸液中除铁也须将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+}后才能用水解法将其除去。因此

表 6.3　25°C $a_{M^{n+}}=a_{R^{m-}}=1$时生成碱式盐的平衡pH值

碱式盐	碱式盐生成ΔG°		平衡pH值
	千卡/克分子（×4184焦·摩$^{-1}$）	千卡/克当量（×4184焦·克当量$^{-1}$）	
$2Fe_2(SO_4)_3\cdot 2Fe(OH)_3$	−196.0	−33.0	<0
$Fe_2(SO_4)_3\cdot Fe(OH)_3$	−73.0	−24.3	<0
$CuSO_4\cdot 2Cu(OH)_2$	−60.5	−15.1	3.1
$2CdSO_4\cdot Cd(OH)_2$	−29.5	−14.5	3.9
$ZnSO_4\cdot Zn(OH)_2$	−27.5	−13.9	3.8
$ZnCl_2\cdot 2Zn(OH)_2$	−49.3	−12.4	5.1
$3NiSO_4\cdot 4Ni(OH)_2$	−96.0	−12.0	5.2
$FeSO_4\cdot 2Fe(OH)_2$	−47.2	−11.8	5.3
$CdSO_4\cdot 2Cd(OH)_2$	−45.6	−11.4	5.8

实践中常用的是氧化水解净化法，如镍酸浸液中含有Fe^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}等杂质，采用简单的水解法无法将它们分离，只有先将低价的杂质氧化为高价形态，再加入中和剂才能将其分离。Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}的氧化反应为：

$$Fe^{3+}+e=Fe^{2+}$$

$$\varepsilon=0.77+0.0591\lg a_{Fe^{3+}}-0.0591\lg a_{Fe^{2+}} \qquad (6.4)$$

$$Co^{3+}+e=Co^{2+}$$

$$\varepsilon=1.76+0.0591\lg a_{Co^{3+}}-0.0591\lg a_{Fe^{2+}} \qquad (6.5)$$

$$Ni^{3+}+e=Ni^{2+}$$

$$\varepsilon=1.80+0.0591\lg a_{Ni^{3+}}-0.0591\lg a_{Ni^{2+}} \qquad (6.6)$$

三价金属离子水解平衡pH值分别为：

$$Fe^{3+}+3H_2O=Fe(OH)_3+3H^+$$

$$pH=1.617-\frac{1}{3}\lg a_{Fe^{3+}} \qquad (6.7)$$

$$Co^{3+}+3H_2O=Co(OH)_3+3H^+$$

$$pH=-0.2-\frac{1}{3}\lg a_{Co^{3+}} \qquad (6.8)$$

$$Ni^{3+}+3H_2O=Ni(OH)_3+3H^+$$

$$pH=6.1-\frac{1}{3}\lg a_{Ni^{3+}} \qquad (6.9)$$

将式6.4、6.5、6.6代入式6.7、6.8、6.9可得：

$$Fe(OH)_3+3H^++e=Fe^{2+}+3H_2O$$

$$\varepsilon=1.057-0.1773pH-0.0591\lg a_{Fe^{2+}} \quad (6.10)$$

$$Co(OH)_3+3H^++e=Co^{2+}+3H_2O$$

$$\varepsilon=1.634-0.1773pH-0.0591\lg a_{Co^{2+}} \quad (6.11)$$

$$Ni(OH)_3+3H^++e=Ni^{2+}+3H_2O$$

$$\varepsilon=2.88-0.1773pH-0.0591\lg a_{Ni^{2+}} \quad (6.12)$$

Mn^{2+}的氧化水解电位为：

$$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$$

$$\varepsilon=1.23-0.1182pH-0.0295\lg a_{Mn^{2+}} \quad (6.13)$$

若加入某种氧化剂使溶液电位为1.2伏，由式6.10可算出Fe^{2+}呈$Fe(OH)_3$完全沉淀（$a_{Fe^{2+}}=10^{-4}M$）的pH值：

$$pH=\frac{1.057-1.2-0.0591\times4}{0.1773}=0.79$$

同理，可算出Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}的氧化水解pH值分别为2.25、5.73和14.0，因此，其氧化水解顺序为：$Fe^{2+}\rightarrow Mn^{2+}\rightarrow Co^{2+}\rightarrow Ni^{2+}$。若$a_{M^{2+}}=1M$，pH＝4，则可得：

$$\varepsilon_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}=0.348伏$$

$$\varepsilon_{MnO_2/Mn^{2+}}=0.521伏$$

$$\varepsilon_{Co(OH)_3/Co^{2+}}=0.925伏$$

$$\varepsilon_{Ni(OH)_3/Ni^{2+}}=2.171伏$$

所以，控制溶液电位可使溶液中的金属离子进行选择性的氧化水解，使铁、锰、钴、镍相分离。

常用的氧化剂为MnO_2、$KMnO_4$、H_2O_2、Cl_2、$NaClO_3$、O_2等，其还原电位为：

$$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$$

$$\varepsilon=1.23-0.118pH-0.0295\lg a_{Mn^{2+}} \quad (6.14)$$

$$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$$

$$\varepsilon=1.52-0.096pH+0.118(\lg a_{MnO_4^-}-\lg a_{Mn^{2+}}) \quad (6.15)$$

$$H_2O_2+2H^++2e=2H_2O$$

$$\varepsilon=1.77-0.0591\,pH+0.0295\lg a_{H_2O_2} \qquad (6.16)$$

$$Cl_2+2e=2Cl^-$$

$$\varepsilon=1.36+0.0295(\lg P_{Cl_2}-\lg a_{Cl^-}) \qquad (6.17)$$

$$ClO_3^-+6H^++6e=Cl^-+3H_2O$$

$$\varepsilon=1.51-0.0591\,pH+0.00985(\lg a_{ClO_3^-}-\lg a_{Cl^-}) \qquad (6.18)$$

$$O_2+4H^++4e=2H_2O$$

$$\varepsilon=1.23-0.0591\,pH+0.0148\lg P_{O_2} \qquad (6.19)$$

因此，上述常用氧化剂的标准还原电位顺序为：$H_2O_2>MnO_4^-> ClO_3^->Cl_2>MnO_2>O_2$。除氯外，它们的平衡电位皆与pH值有关。双氧水，高锰酸钾，氯酸钠的价格较贵，空气中的氧在常压下的氧化速度较慢，但价廉易得。因此，生产中常用的氧化剂为二氧化锰、液氯和空气中的氧。

除在常压下进行氧化水解外，还可在高压下进行氧化水解，

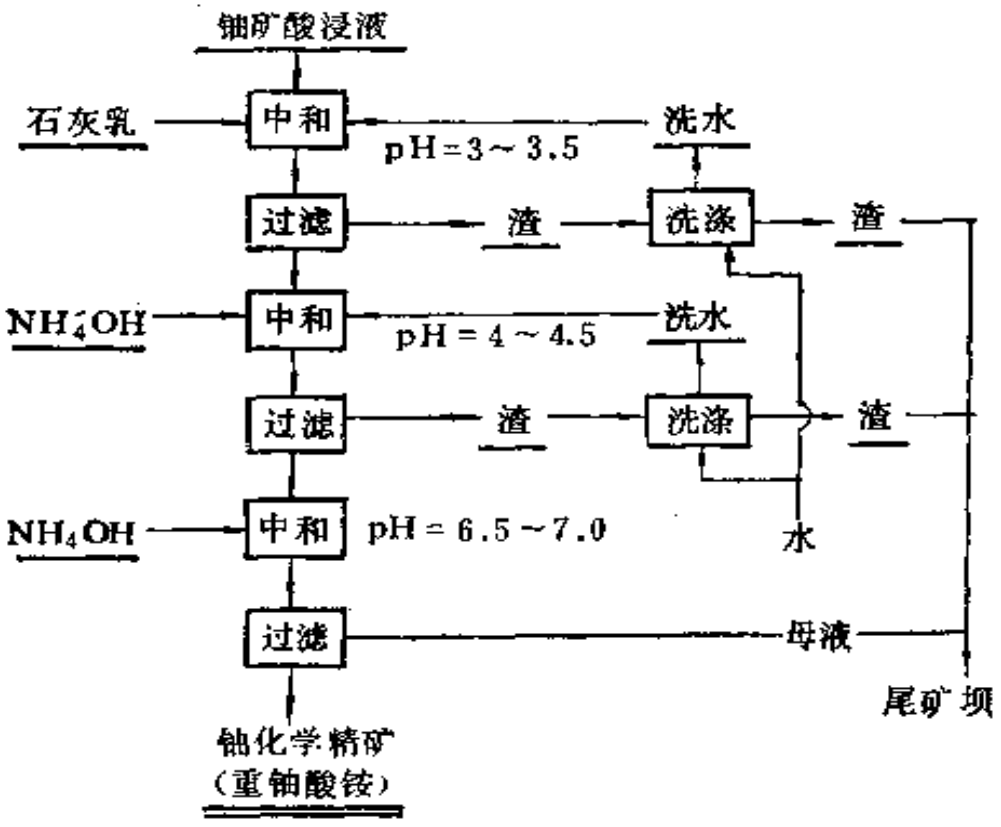


图 6.1 某铀矿原用的分步水解净化流程

此时可用空气或氧气作氧化剂。试验表明，在热压（温度大于100℃）条件下，金属阳离子的水解顺序与低温时相同，但水解的起始pH值较低，可在更低的pH值介质甚至在弱酸液中析出铁、铝等杂质。

某铀矿原用的分步水解净化流程如图6.1所示，流程中浸矿时使用MnO_2作氧化剂，浸液先用石灰乳中和至pH＝3～3.5，以除去大量的Fe^{3+}、SO_4^{2-}和部分剩余酸，过滤后滤液用氨水中和至pH为4～4.5，以除去Al^{3+}等杂质。过滤后的滤液再用氨水进一步中和至pH＝6.5～7.0，铀呈重铀酸铵的形态沉淀析出，若溶液中没其他络离子（如CO_3^{2-}）存在，此时铀可定量地沉淀。

金属阳离子水解沉淀时，其他阴离子将影响其呈氢氧化物或碱式盐沉淀的pH值，尤其当有络合剂存在时，甚至使某些金属阳离子呈可溶性络合物留在溶液中，将降低净化效果和有用组分的回收率。

6.3 络合水解法

络合水解法是采用碱性络合剂使某些组分呈可溶性络合物留在溶液中，而其他金属阳离子则水解沉淀析出，从而达到净化和分离的目的。

如铜、镍矿物原料的酸浸液中，除含铜镍外，还含有其他杂质，若加入NH_4OH和$(NH_4)_2CO_3$，则铜镍离子将与氨生成可溶性铜氨络离子和镍氨络离子，其他许多金属阳离子则水解沉淀析出，过滤后，将滤液加热进行热分解可得铜、镍化学精矿。用氨液处理铜镍酸浸液可以得到较高品位的化学精矿。为了节省试剂，工业上已采用氨液（$NH_4OH+(NH_4)_2CO_3$混合液）直接处理低品位的氧化铜矿物原料和氧化镍矿的还原焙砂，以得到较纯的浸出液。

处理铀矿酸浸液时可用苏打络合法，此时铀生成可溶性的三碳酸铀酰络合物留在溶液中，而溶液中的大部分杂质（如Ba^{2+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Al^{3+}等）则呈碳酸盐、碱式碳酸

盐或氢氧化物的形态沉淀析出。苏打络合法处理铀矿酸浸液的流程如图6.2所示，先用石灰乳中和至pH＝3～3.5，以除去大部分Fe^{3+}、SO_4^{2-}和部分剩余酸，过滤后的滤液用苏打中和至pH值为9～10，此时大部分杂质沉淀析出，铀呈可溶性络合物留在溶液中。过滤后可得较纯净的含铀溶液，可用酸分解法，热分解法或碱分解法从中析出铀化学精矿。此外，还可采用还原剂（钠汞剂、锌等）将净化液中的六价铀还原为四价，然后在一定的pH值条件下沉淀析出$U(OH)_4 \cdot nH_2O$。但还原剂价贵，此法未得到工业应用。

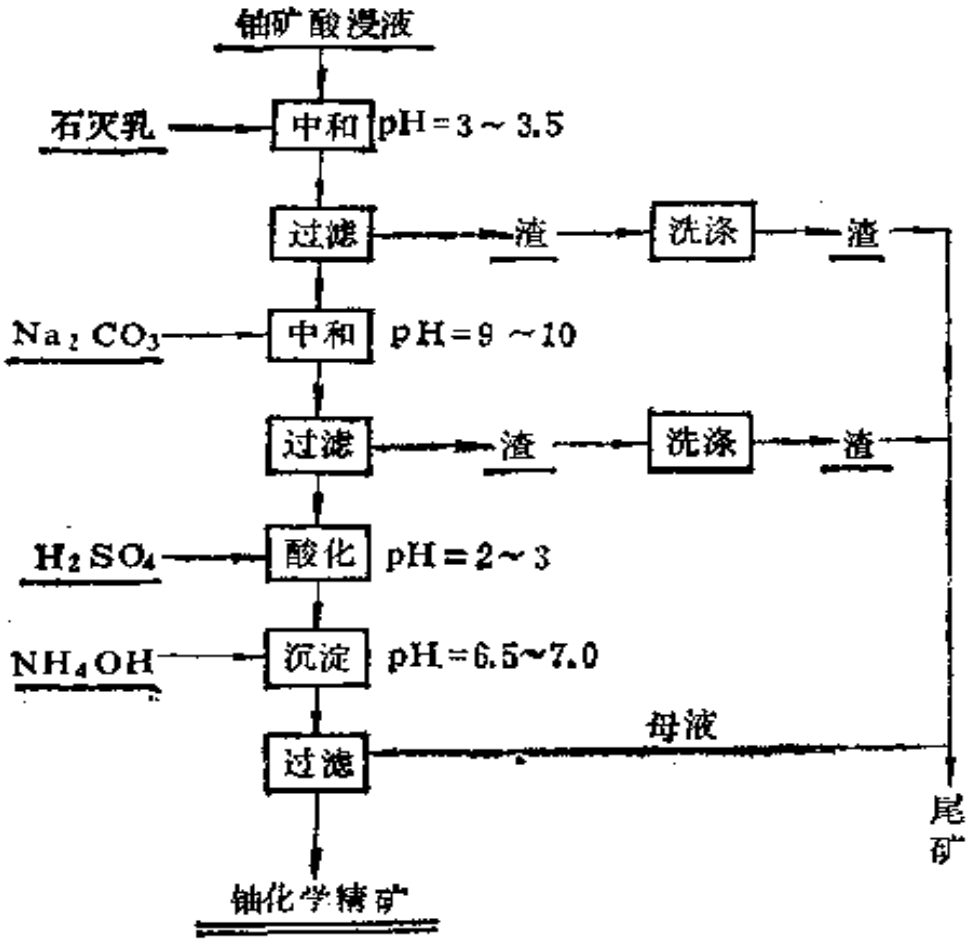


图 6.2　苏打络合法处理铀矿酸浸液的工艺流程

为了节省试剂，可用石灰一次中和至pH值为5～6.0，使铀和杂质一起沉淀析出，然后用苏打液浸出滤渣可得到较纯净的含铀溶液，再从中析出铀化学精矿，同时，可用苏打溶液直接浸出

碳酸盐含量较高的铀矿物原料，得到较纯净的铀浸出液，再从中析出铀化学精矿。

6.4 难溶盐沉淀法

矿物原料化学处理工艺中，经常采用各种沉淀剂与溶液中的某些金属离子形成某些难溶化合物的方法来分离杂质和提取有用组分，常用的沉淀剂有硫化物、氯化物、碳酸盐、磷酸盐、黄酸盐、草酸盐等，它们均利用各化合物溶度积的差异进行目的组分的分离。下面拟以硫化沉淀法为例说明难溶盐沉淀法分离金属离子组分的基本原理。

硫化沉淀法常用的沉淀剂为硫化钠或硫化氢，硫化物的难溶性常以其溶度积表示：

$$M_2S_n = 2M_n^+ + nS^{2-}$$

$$K_{S(M_2S_n)} = [M^{n+}]^2 \cdot [S^{2-}]^n$$

若以H_2S作沉淀剂，则溶液中的$[S^{2-}]$取决于H_2S的解离，25℃时H_2S的解离常数为：

$$H_2S = H^+ + HS^- \qquad K_1 = 10^{-7.6}$$

$$HS^- = H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 10^{-14.4}$$

$$H_2S = 2H^+ + S^{2-} \qquad K = K_1 \cdot K_2 = 10^{-22} = \frac{K_S}{[H_2S]}$$

因此，在室温（25℃）条件下的0.1 M H_2S溶液中：

$$[H^+]^2[S^{2-}] = K \cdot [H_2S] = 10^{-23}$$

$$\lg K_S = 2\lg[M^{n+}] + n\lg[S^{2-}]$$

$$= 2\lg[M^{n+}] + n\lg\frac{10^{-23}}{[H^+]^2}$$

$$= 2\lg[M^{n+}] - 23n + 2n\mathrm{pH}$$

$$\therefore \quad \mathrm{pH} = 11.5 + \frac{1}{2n}\lg K_S - \frac{1}{n}\lg[M^{n+}] \qquad (6.20)$$

表 6.4 某些金属离子呈硫化物沉淀的平衡pH值(25°C)

硫化物	K_S	pK_S	不同浓度对沉淀的pH值		
			1M	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$
MnS	2.8×10^{-13}	12.55	8.36	9.86	11.36
SnS	1.0×10^{-15}	15.0	7.75	9.25	10.75
FeS	4.9×10^{-18}	17.31	7.17	8.67	10.17
NiS	2.8×10^{-21}	20.55	6.36	7.86	9.36
CoS	1.8×10^{-22}	21.75	6.09	7.59	9.09
ZnS	8.9×10^{-25}	24.05	5.49	6.99	8.49
CdS	7.1×10^{-27}	26.15	4.96	6.46	7.96
PbS	9.3×10^{-28}	27.03	4.74	6.24	7.74
CuS	8.9×10^{-36}	35.05	2.74	4.24	5.74
Cu_2S	2.0×10^{-47}	46.7	−11.85	−8.85	−5.85
Ag_2S	5.7×10^{-51}	50.24	−13.62	−10.62	−7.62
HgS	4.0×10^{-53}	52.4	−1.6	−0.1	1.4
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}	71.8	−0.47	0.53	1.53

由式6.20可知，硫化物沉淀的pH值不仅与其溶度积有关，而且与金属离子的价数和浓度有关。若将各金属硫化物的溶度积和金属离子的价数及浓度分别代入式6.20，即可计算出各金属硫化物沉淀的平衡pH值（表6.4）。如果溶液的pH值大于某硫化物沉淀平衡pH值，则将沉淀析出该金属硫化物，并伴随生成较H_2S更强的酸，使溶液的pH值降低。硫化物沉淀时，随着反应的进行应添加中和试剂以稳定溶液的pH值。所以控制溶液的pH值即可选择性地沉淀析出溶度积较小的金属硫化物，使溶度积较大的金属硫化物仍留在溶液中。

除在常温常压下进行硫化沉淀外，还可在高压条件下进行硫化沉淀。试验证实，金属硫化物的溶度积随温度的升高而增加（图6.3），硫化氢离解反应的平衡常数K_i也随温度的升高而增大（图6.4），但硫化氢在溶液中的溶解度却随温度的升高而降低。为了提高硫化氢在溶液中的溶解度则必须增大气相中硫化氢的压力。硫化氢离解反应的平衡常数K_i为：

$$K_i = \frac{a_{H_2S(液)}}{a_{H_2S(气)}}$$

$$= \frac{m_{H_2S(液)} \cdot r_{H_2S}}{y \pi v_\pi}$$

式中 $m_{H_2S(液)}$——为H_2S在溶液中的浓度（M）；

r_{H_2S}——为H_2S的活度系数；

y——为H_2S在气相中的浓度；

π——为总压力；

v_π——为H_2S在气相中的活度系数。

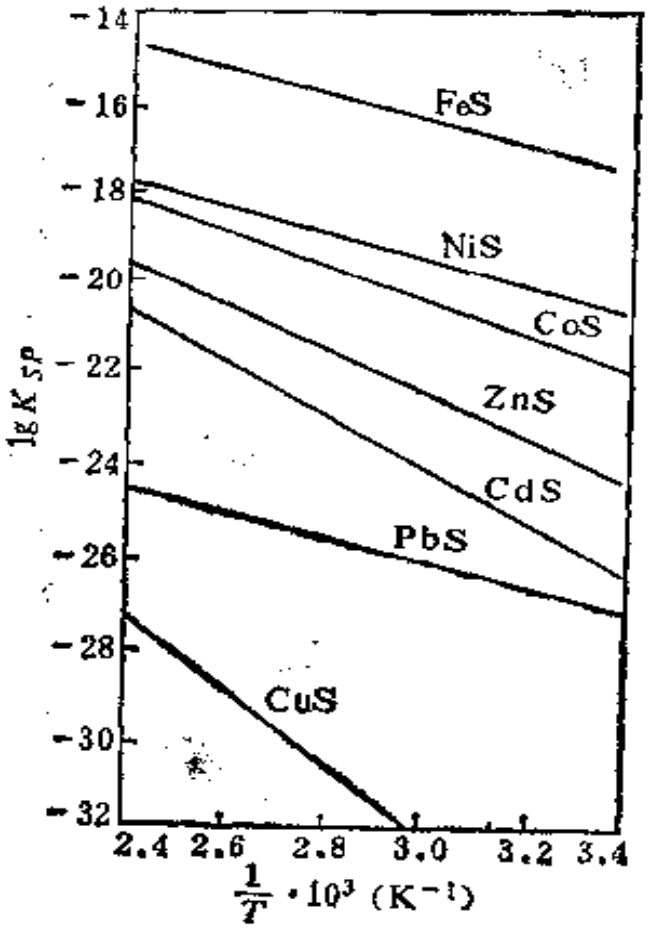


图 6.3 硫化物溶度积与温度的关系

硫化氢在溶液中的溶解度与温度和压力的关系如图6.5所示。溶液中含有其他溶质时会改变r_{H_2S}，故其他溶质的浓度对H_2S的溶解度有影响（图6.6）。若已知反应体系的总压力、温度和气相中

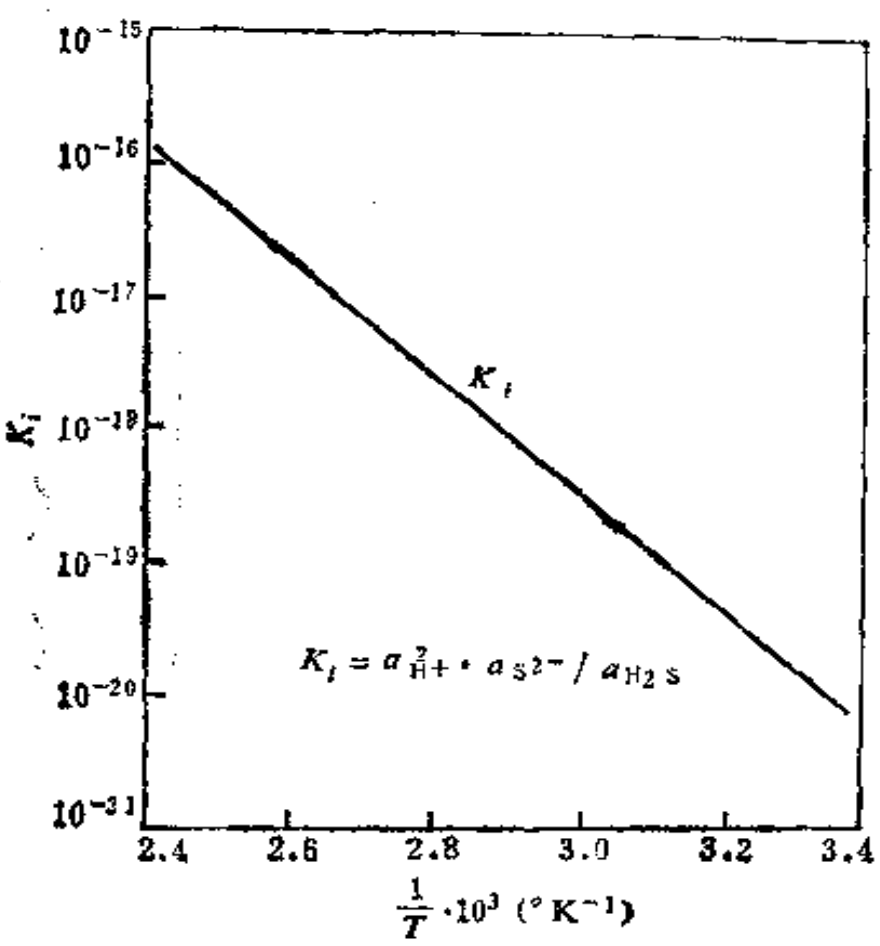


图 6.4 H_2S在水溶液中的离解平衡常数K_i与温度的关系

硫化氢的克分子数，可由图6.5查得硫化氢在溶液中的溶解度m_{H_2S}，从图6.4查得该温度下的K_i值。由此可求得$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]$的乘积：

$$K_i = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = K_i [H_2S] = K_i m_{H_2S} = A$$

依常温常压时的相同方法，可求得：

$$pH = \frac{1}{2n} \lg K_s - \frac{1}{2} \lg A - \frac{1}{n} \lg [M^{n+}]$$

因此，控制溶液的pH值即可选择性地析出金属硫化物。

必须指出，有些金属离子（如Mo、Sb、As）除形成稳定的硫化物外，还呈酸根形态存在于溶液中，故没有一个确定的溶度

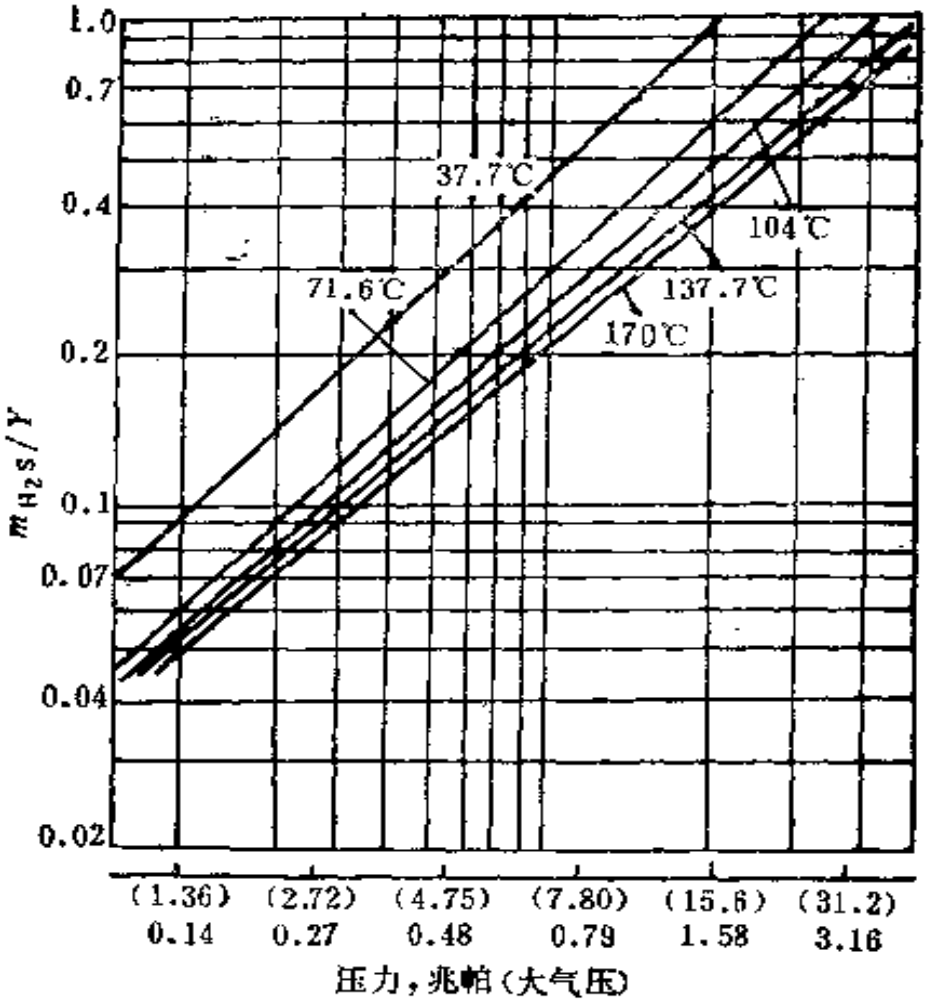


图 6.5 H_2S溶解度与温度和压力的关系

积，而另一些金属硫化物（如PbS、Ag_2S和HgS等）可与H_2S生成$MS\cdot 2H_2S$型络合物，因此，溶液中的平衡金属离子浓度较计算值高些。

硫化沉淀法可用于从溶液中沉淀析出有用组分，也可用于除杂，如古巴茅湾高压酸浸红土矿得的浸出液中含剩余酸25克/升，用石灰中和至pH值为2.5～2.8，并用蒸气将溶液预热至120～175℃，泵入高压釜，通入980665帕（10大气压）的硫化氢，在118℃条件下处理17分钟，镍钴的沉淀率分别为99%和98%，铜锌完全沉淀，而铝、锰、镁完全不沉淀。茅湾的镍钴硫化矿经高压氧酸浸后得到含镍50克/升的浸出液，在常压82.4℃条件下经空气氧化，随后用氨中和至pH＝3.8以除去铁、铬、铝，然后酸

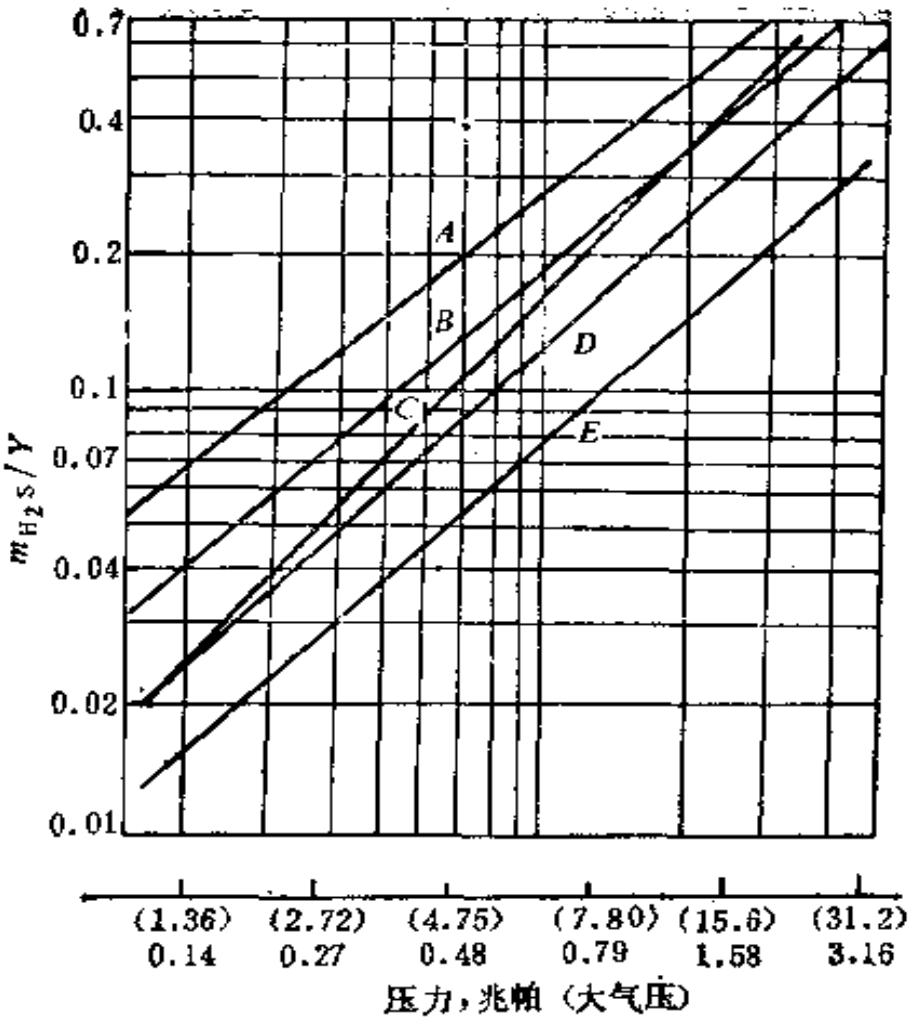


图 6.6 H_2S在水溶液中的溶解度（酸液含0.35*M*硫酸盐和10～15克/升硫酸）

A—酸液，65.5℃；*B*—酸液，104℃；*C*—酸液，121℃；*D*—34% $(NH_4)_2SO_4$，43.3℃；*E*—34%$(NH_4)_2SO_4$，104℃

化至pH＝1～1.5，随后通入一定量的硫化氢即可除去全部铜铅和50%的锌，真空过滤后的滤液送去提镍钴。

除硫化沉淀法外，还可利用某些金属的磷酸盐、砷酸盐、碳酸盐、草酸盐、氟化物、氯化物、铀酸盐、钨酸盐、钼酸盐等的难溶性质进行组分分离。某些金属的磷酸盐、砷酸盐、碳酸盐、草酸盐和氟化物的溶度积常数（pKs）列于表6.5至表6.9中。如草酸盐沉淀法常用于稀土提取工艺中，如用浓硫酸在200℃条件下分解独居石或磷铈镧矿，冷水浸出硫酸盐、稀土和钍进入溶液中，用草酸沉淀可获得钍和稀土的混合物，送后续工序进一步分

表 6.5 某些金属磷酸盐的溶度积常数(pK_S)

M^{n+}	Ag^{+}	Al^{3+}	Ba^{2+}	Be^{2+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Ce^{3+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}
pK_S	16.0	17.0	22.5	37.7	23	36.9	32.6	22	34.7	36.9	28
M^{n+}	Li^{+}	La^{3+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Th^{4+}	UO_2^{2+}	Zn^{2+}	Zr^{4+}
pK_S	8.5	22.4	24.0	28.7	31.3	42	23.4	78.6	48.0	32.0	13.2

表 6.6 某些金属砷酸盐的溶度积常数(pK_S)

M^{n+}	Ag^{+}	Al^{3+}	Ba^{2+}	Bi^{3+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Hg^{2+}
pK_S	22.0	15.8	50.1	9.4	18.5	32.7	28.2	20.1	35.1	20.2	19.7
M^{n+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Zn^{2+}	UO_2^{2+}					
pK_S	28.7	25.5	35.4	18.4	27.6	10.5					

表 6.7 某些金属碳酸盐的溶度积常数(pK_S)

M^{n+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Hg^{+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}
pK_S	8.29	8.54	11.28	12.84	9.86	10.5	16.0	7.46	10.7	8.2
M^{n+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	UO_2^{2+}	Zn^{2+}	Li^{+}					
pK_S	13.1	10.0	11.7	10.8	1.31克/100克溶液 (25℃)					

离。又如离子吸附型稀土矿常用5～7%的食盐水或1.5～3.5%$(NH_4)_2SO_4$液浸出使稀土转入浸液中，在pH＝1～2.0条件下用草酸沉淀可得混合稀土草酸盐，过滤洗涤后经灼烧可得混合稀土氧化物。从表6.7可知，碳酸锂最难溶，且其溶解度随温度升高而下降(25℃为1.31克/100克溶液100℃时为0.72)，故可用$LiCO_3$的形态提取锂。

表 6.8 某些金属草酸盐的溶度积常数(pK_S)

M^{n+}	Au^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Ce^{3+}	Fe^{2+}	Hg_2^{2+}	La^{3+}	Mn^{2+}
pK_S	10.0	6.79	8.0	25.5	6.5	12.7	26.0	15.0
M^{n+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Th^{4+}	Tl^{+}	UO_2^{2+}	Y^{3+}	Zn^{2+}
pK_S	9.4	9.32	4.65	22.0	12.0	3.7	28.3	7.6

表 6.9 某些金属氟化物的溶度积常数(pK_S)

M^{n+}	Ba^{+}	Ca^{2+}	Ce^{3+}	Mg^{2+}	Pb^{2+}	Sc^{2+}	U^{4+}	Y^{3+}
pK_S	6.0	10.6	15.1	8.2	7.6	17.4	21.2	12.1

除加入沉淀剂使某些组分呈难溶化合物沉淀析出外，还可采用浓缩结晶或盐析结晶的方法使某些组分呈难溶化合物形态析出，如从钨矿物原料的碱浸液中结晶析出钨酸钠结晶等。

7 物理选矿法净化和生产化学精矿

7.1 概述

随着贫、细、杂难选矿物资源的利用和未利用资源的资源化，许多化学选矿和物理选矿联合流程的独特工艺正日益广泛地用于工业生产。有人将浮选前或磁选前用适当药剂改变矿物表面的物理化学性质以提高选别指标的流程也归为化学选矿与物理选矿的联合流程，如果这样，化学选矿的范畴就更广了，但通常人们仍将这种只改变矿物表面化学性质的化学处理归属于后续的主要选别作业一起讨论，只将那些完全改变矿物组成的化学处理作业称为化学选矿作业。

化选过程中，可采用焙烧或浸出的方法改变矿物组成以提取有用组分，进行有用组分分离或从粗精矿中除去有害杂质。矿物原料经焙烧或浸出后，有用组分或有害杂质常富集于烟尘或浸液中，但焙烧渣或浸渣中有时仍含有某些可利用的有用组分，有时焙烧后，有用组分留在焙烧渣中，此时可用物理选矿法从浸渣或焙烧渣中回收有用组分。焙烧烟尘中的有用组分一般用浸出法使其转入溶液中，然后从浸液中回收有用组分。从浸液中回收有用组分除前述的方法外，还可采用沉淀浮选、离子浮选等方法进行分离和生产化学精矿。

本章着重讨论矿物原料先经化学选矿法处理后用物理选矿法生产化学精矿的联合流程，而先经物理选矿富集后用化学选矿法处理的联合流程就不赘述了。

7.2 焙烧渣和浸出渣的处理

除高温氯化挥发外，其他焙烧方法处理矿物原料时，有用组分皆存在于焙烧渣中，根据新生成的化合物的性质，可用不同的物理选矿法从中回收有用组分。

众所周知，磁化焙烧—磁选流程是处理某些难选弱磁性氧化铁矿（赤铁矿、褐铁矿、针铁矿等）的成功工艺流程，原矿经还原磁化焙烧后，弱磁性的氧化铁矿转变为强磁性的人造磁铁矿或γ—赤铁矿，经磨矿后可用弱磁场磁选机将其富集为铁精矿。虽然目前可用各种强磁选机直接选别某些弱磁性氧化铁矿石，但磁化焙烧—磁选工艺在我国仍具有相当大的现实意义。难选氧化铜矿的一段离析—浮选工艺在我国于1970年投入工业生产，取得了较好的选别指标，积累了许多宝贵的经验。

在某些缺乏焦煤，而劣质煤和铁矿资源又较丰富的地区，可

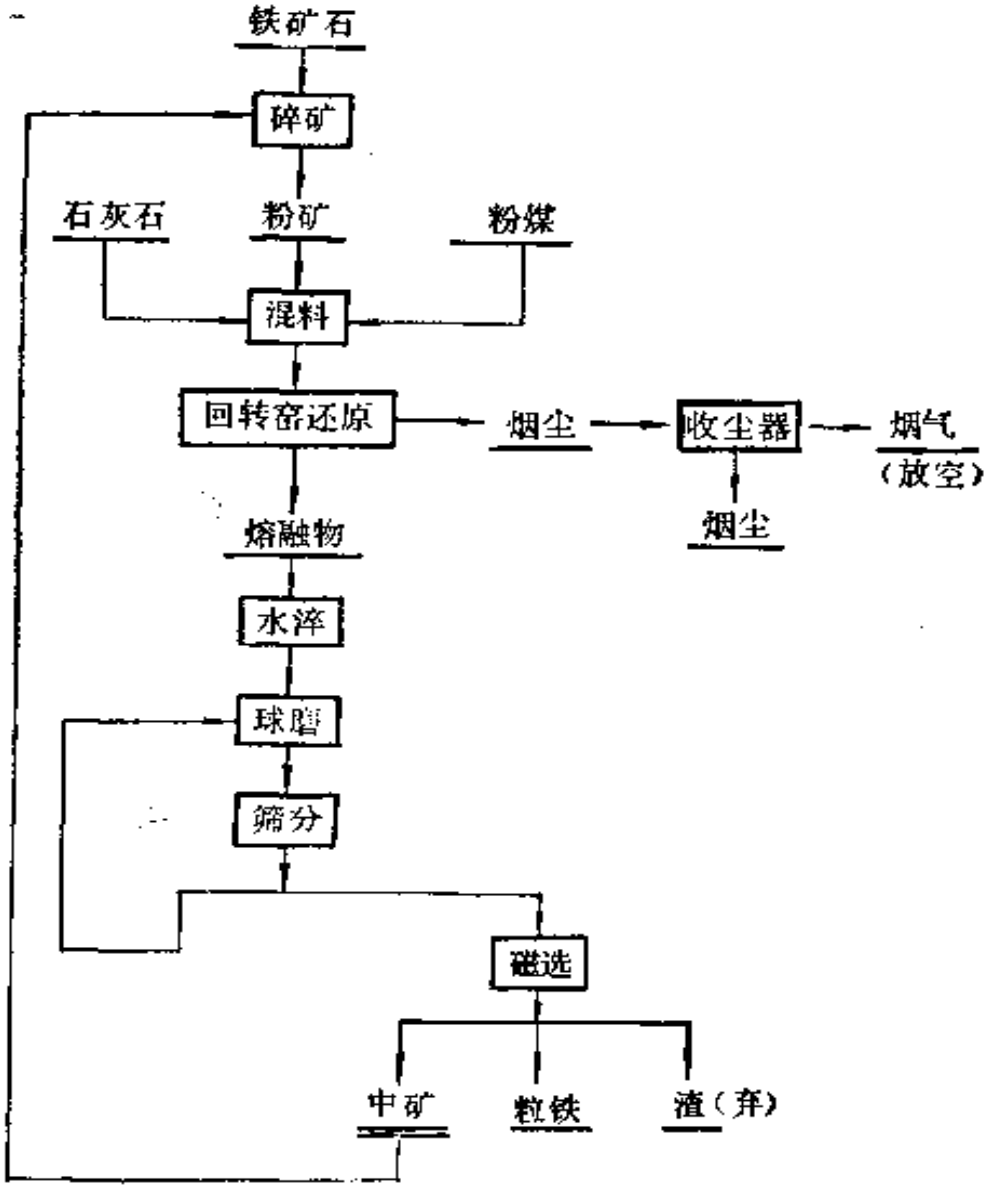


图 7.1　回转窑粒铁生产原则流程

用原矿品位较低的高硅铁矿（$\alpha=20\sim50\%$）石生产粒铁。粒铁生产的实质是铁矿石的还原焙烧，但还原气氛和还原温度较磁化焙烧高些。回转窑粒铁生产原则流程如图7.1所示。铁矿石碎至-10毫米后与还原剂煤粉（1～10毫米）、熔剂石灰石（0～3毫米）配料混匀后从窑尾加入回转窑内。回转窑直径3.6～4米、长50米以上，倾角3～5%，转速0.5～1.5转/分。窑体用钢板焊接而成，内衬以耐火砖衬里。进入窑内的炉料经250～500℃的预热带进至500～1100℃的还原带，此时铁矿石被还原，脉石与熔剂生成炉渣，最后进至粒铁带（1100～1300℃），此时铁矿石继续被还原为粒铁，脉石、灰分和熔剂生成炉渣，粒铁悬浮于渣中。在窑体转动过程中，半熔融态的粒铁互相碰撞结合为大粒铁，并与炉渣粘结在一起成为熔融物从窑头排出。熔融物经水淬冷却、磨矿、筛分后，筛下物送去进行磁选或重选（跳汰），可获得品位为95%以上渣含量小于2～3.5%的粒铁，中矿返回配料，渣送尾矿坝，铁的总回收率可达80～84%。

碳酸盐型磷矿石煅烧后可用消化法使氧化钙转变为消石灰，用分级法可使消石灰与磷矿物分离获得优质磷精矿。锰矿物经煅烧后可改善其可浮性，用浮选法可得优质锰精矿。

浸出渣的处理方法据物料性质而异。如难选钨锡中矿碱浸时，钨呈钨酸钠形态转入浸出液中，锡仍呈锡石留在渣中，可采用重选法使锡石与脉石矿物相分离而得到锡精矿。若浸出目的是除杂时，浸渣洗涤后即为合格的精矿，如钨精矿杂质超标时，常用浸出法降低磷、铋、钼等杂质的含量，浸渣为合格的钨精矿。

选择氧化酸浸混合硫化物矿物原料时（如用高价铁盐作浸出剂），易氧化的硫化矿物被高价铁盐分解，进入浸液中，氧化速率小的难氧化硫化矿物仍留在浸渣中，此时可用浮选法将其富集为相应的精矿。由于浸出时有富集和清洗矿物表面的作用，使渣中的硫化矿物的可浮性得到一定程度的改善，但浸渣一定要洗涤，以降低浮选矿浆中外来离子的干扰。如铜、钼、铋、铅、铁等混合硫化矿有时难以用浮选法获得单一精矿而互含严重时，可

先用选择氧化酸浸法浸出，后用浮选法处理。如采用低浓度的高价铁盐溶液浸出易氧化的辉铋矿、方铅矿等，使黄铜矿、辉钼矿、黄铁矿等留在渣中，然后用浮选法获得铜、钼、硫的单一精矿，处理的原则流程如图7.2所示。

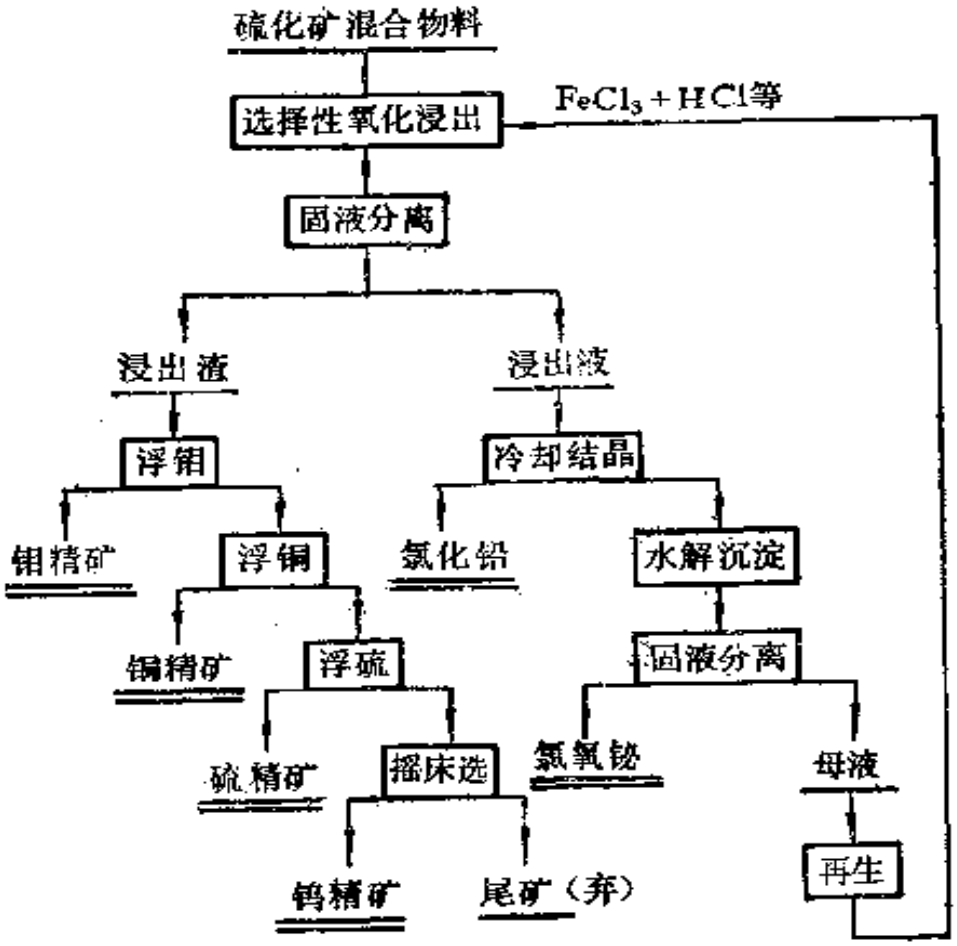


图 7.2　难选混合硫化矿的处理原则流程

某钽铌矿的磁选尾矿主要含钽铌铁矿、钠细晶石、泡铋矿、锡石、曲晶石和锆英石等，脉石矿物主要为石英、长石、电气石等。密度大于4克/厘米^{3}的矿物约占87%以上，该矿采用图7.3所示的试验流程可得到单一的铋、钽铌和锆英石精矿。该流程先用硫酸和氯化钠混合液浸出泡铋矿，然后用水解法从浸液中回收氯氧铋产品。浸渣分级进摇床脱酸，并获得部分钽铌精矿和丢弃部分尾矿，中矿主要含曲晶石和锆英石，84%的钽铌留在中矿中，可采用碳酸钠、水玻璃调浆，油酸钠作捕收剂浮选锆英石，槽内

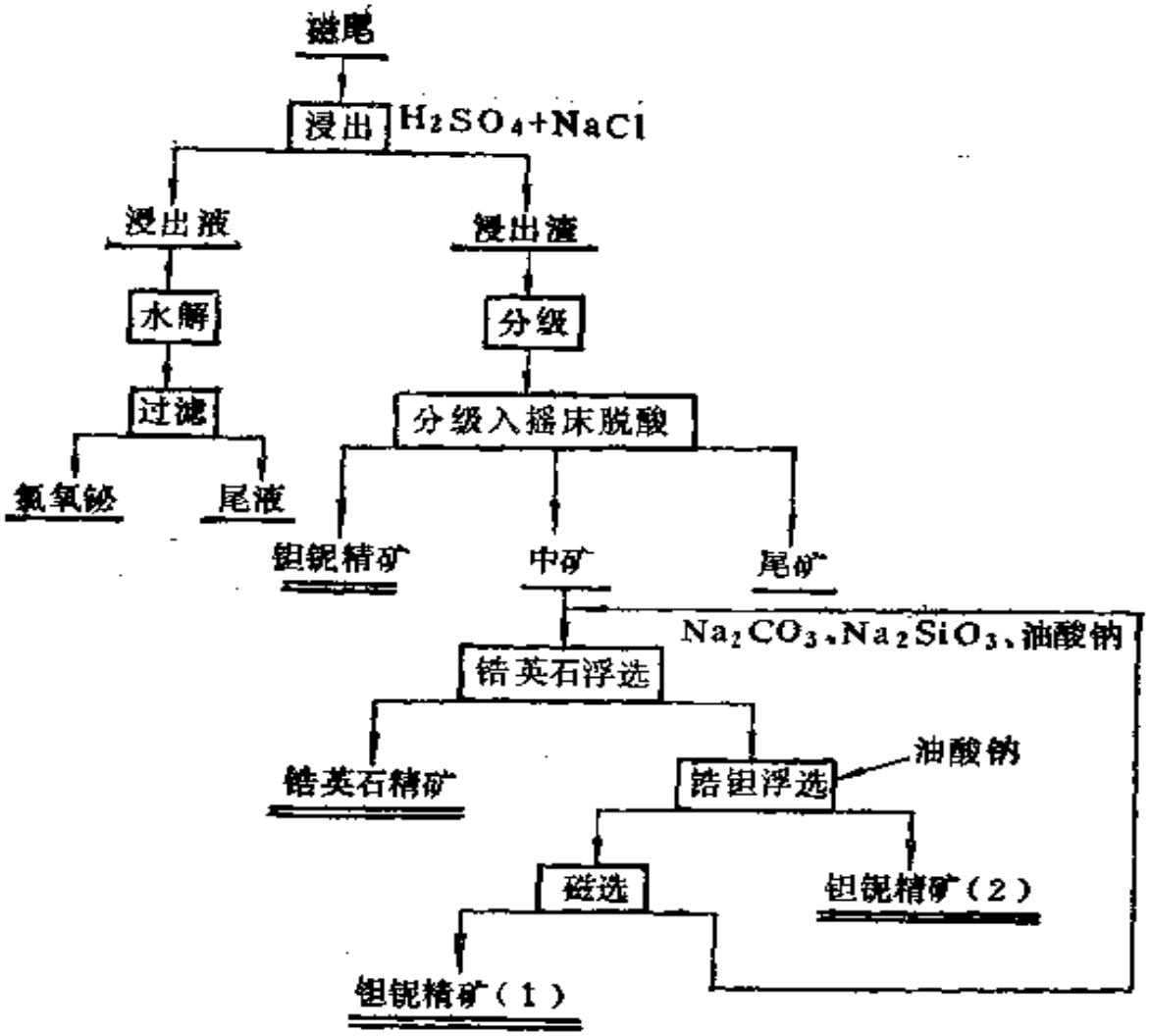


图 7.3　某钽铌矿磁尾处理原则流程

产品主要含铀细晶石，扫选泡沫产物再用磁选法分离锆英石和钽铌铁矿。按此流程可得铋含量为75%的氯氧铋，钽铌品位达30%的钽铌精矿和合格的锆英石精矿。

铜镍硫化矿是镍的主要矿物原料，处理的原则流程是浮选精矿经焙烧部分脱硫后送熔炼得铜镍锍，再吹炼得铜镍高锍，然后用缓冷却法结晶出人造矿物，磨碎后用磁选法得到带磁性的铜镍合金和非磁性的Cu_2S和Ni_3S_2，用浮选法处理非磁性部分可得单一的铜精矿和镍精矿。用磁选法和浮选法处理铜镍高锍具有流程简单，精矿品位高等特点，铜精矿的铜品位为68～74%，铜的回收率为85～90%，镍精矿中镍的品位为67～68%，镍的回收率为

63～73%，且铂族金属富集于磁性铜镍合金中，可从中回收铂族金属。

7.3 浸出—沉淀—浮选工艺

如前章所述，控制溶液的pH值，加入某些沉淀剂或用浓缩结晶的方法均可使某些组分呈难溶沉淀物的形态析出。在沉淀过程中常有共沉淀现象，所得沉淀物的品位较低。因此，常用离子交换法或萃取法预先对浸出液进行净化而后用沉淀法获得品位较高的精矿，此外也可用浮选法进行沉淀物分离以获得品位较高的单一产品。

沉淀—浮选工艺早已用于工业生产，浮选所用的浮选药剂制度主要取决于沉淀物的性质。若沉淀物为有色金属硫化物，一般可用黄药类捕收剂浮选。若有用组分呈氢氧化物或含氧酸盐的形态沉淀，则可采用羧酸类捕收剂浮选。用沉淀-浮选法所得精矿品位较沉淀-过滤法所得精矿品位高，互含较少。

难选氧化铜及混合矿石中的碳酸盐含量少及浮选指标不理想时，可用浸出—沉淀—浮选工艺（“L-P-F”法）处理，可得高品位的铜精矿，并可同时回收硫化铜矿物和伴生的贵金属。此工艺由碎磨、酸浸、置换沉淀、浮选等工序组成。原矿经碎磨后泥砂分别进行处理，酸浸时的硫酸浓度为0.5～3%，酸耗视矿物组成而异，余酸浓度应小于0.05～0.1%。已溶铜用铁（废铁、铁屑、海绵铁等）置换法沉淀析出，置换速度取决于置换铁的比表面积，铁耗与矿浆中的残余酸度有关。若酸度太高，置换前可用石灰中和。铁耗一般为1.2～3.5公斤/公斤铜，铁屑常过量10～20%，以防止铜被氧化和重溶，置换应避免充气。浮选在pH=3.7～4.5的酸介质中进行，以二硫代磷酸盐或双黄药为捕收剂，甲酚或松油为起泡剂，未溶的硫化铜矿物与金属铜一起上浮。氧化铜矿的浸出-沉淀-浮选工艺在国外有大量成功的应用实例，如美国比尤特选厂的工艺流程如图7.4所示，原矿含铜1.1%（其中0.18%为氧化铜），破碎后的矿石进入衬有耐酸材料的鼓式解磨

级后沉砂和溢流分开处理。矿砂经二段磨矿后用双黄药（米涅列克）浮选，溢流用海绵铁置换沉淀，后用双黄药，松油和醇类起泡剂浮选，海绵铁用磁选法回收并循环使用。选厂附近建有硫酸厂，用黄铁矿精矿制酸，用黄铁矿烧渣制取海绵铁。

离子吸附型稀土矿用食盐或硫酸铵溶液浸出后，可用草酸沉淀法得草酸稀土沉淀物，经灼烧后得混合稀土氧化物，此法主要缺点是试剂耗量大，稀土回收率较低，成本较高。为了提高企业经济效益，可用碱（苛性钠或氨水等）使稀土呈氢氧化物从浸液中沉淀析出，然后在强碱性介质中用羧酸类捕收剂浮选稀土氢氧化物，泡沫产物中的氧化稀土含量可达43%以上（草酸稀土中仅25%左右），稀土回收率达99%。沉淀—浮选法不仅稀土的回收率较高，而且改善了稀土氢氧化物的过滤性能。

在常用的硫化浮选和浸出—沉淀—浮选工艺的基础上创造了水热硫化—浮选工艺。此工艺处理难选氧化铜矿、混合矿和某些硫化铜矿均有较显著的效果。其特点是将浸出和沉淀结合在一起，在高温条件下将元素硫（硫化剂）氧化为S^{2-}和硫酸，再与氧化铜矿物或硫化铜矿物作用生成硫化铜，其反应可表示为：

$$4S+4H_2O=3S^{2-}+SO_4^{2-}+8H^+$$

$$3CuCO_3\cdot Cu(OH)_2+8S+2H_2O=6CuS+2H_2SO_4+3H_2CO_3$$

$$3CuSiO_3+4S+4H_2O=3CuS+3H_2SiO_3+H_2SO_4$$

$$CuFeS_2+2S+4H_2O=CuS+FeS_2+4H_2SO_4$$

$$Cu_5FeS_4+4S+4H_2O=5CuS+FeS_2+4H_2SO_4$$

由于氧化铜矿物被硫化生成CuS，硫化铜矿物转变为CuS，从而提高了铜矿物的浮选活性，故水热硫化为浮选创造了极有利的条件。

影响水热硫化浮选工艺的主要因素有硫化温度、矿石粒度、硫化剂用量、硫化时间、溶液pH值和浮选温度等。硫化温度是促使氧化铜矿物和硫化铜矿物转变为硫化铜的最主要因素氧化铜的转化率和浮选回收率均随硫化温度的增大而增大（表7.1）。水

表 7.1 硫化温度对铜物相的影响

水热硫化温度(℃)	原矿含铜(%)	结合氧化铜		自由氧化铜		硫化铜		矿石氧化率(%)
		含量(%)	占有率(%)	含量(%)	占有率(%)	含量(%)	占有率(%)	
室温	0.619	0.198	32.00	0.282	45.53	0.139	22.47	77.53
160	0.586	0.104	17.73	0.022	3.75	0.460	78.52	21.48
180	0.598	0.072	12.04	0.029	4.85	0.497	83.11	16.89
200	0.607	0.070	11.52	0.026	4.28	0.511	84.20	15.80

注：水热硫化时间2小时，液:固=1:1，硫量1.47倍，93%－200目。

热硫化主要在矿物表面进行，由表及里地逐渐深入至矿粒内部，铜矿物的暴露程度及铜的浮选回收率均随矿石粒度的减小而增大，但精矿品位略有降低。

若使原矿中全部铜均变为硫化铜（CuS）时所需的硫量为其理论量，则适宜的硫化剂用量为其理论量的1～1.5倍。硫化剂用量小，硫化不足。硫量过高，矿浆中残存的S^{2-}过多，将抑制原有的和新生的硫化铜矿物的浮选，同样降低铜的浮选指标。硫化时间因矿石性质和硫化温度而异，如160℃时需1.5～2.0小时，180～200℃时仅需0.5～1小时，通常硫化2～4小时即可。矿浆pH值一般以中性（pH＝7.0）的硫化效果较好，硫化后矿浆pH值为6.3～6.5，腐蚀性较小。硫化后的矿浆冷至室温或在温水(40～50℃)条件下加药剂进行浮选。

水热硫化—浮选工艺对中条山铜矿峪铜矿石和东川汤丹铜矿石进行的试验表明，虽然原矿氧化率高、结合率高、铜矿物嵌布粒度细，直接浮选指标相当低，但当矿石磨至95%－200目，硫化剂用量为理论量的1～1.5倍时，在180℃条件下硫化2～4小时，然后进行温水浮选，可获得铜品位为20%、铜回收率为88%的铜精矿。与直接浮选比较，铜回收率约提高20%，精矿品位约提高10%。对不同矿样的对比试验表明，不仅处理极难选的氧化铜矿石可提高15～20%的铜回收率，而且对一般的氧化矿、硫化矿和混合矿也可提高5～10%的铜回收率（表7.2）。因此，该工艺对

表 7.2 不同矿样直接浮选与水热硫化—浮选试验指标

矿样	原矿品位（%）	氧化率（%）	结合率（%）	浮选工艺	铜品位（%）		铜回收率（%）	
					精矿	尾矿	精矿	精矿加中矿
极难选氧化矿	0.42	94.5	62.7	直接浮选	9.48	0.295	18.4	32.9
				水热硫化(130℃，2小时)浮选	7.86	0.251	35.2	46.9
				水热硫化(180℃，1小时)浮选	8.97	0.226	38.2	56.0
易选氧化矿	0.63	70.0		直接浮选	23.14	0.118	66.0	85.2
				水热硫化(130℃，2小时)浮选	21.25	0.092	71.0	88.9
				水热硫化(180℃，1小时)浮选	30.30	0.083	71.0	88.9
硫化矿	0.38	17.8	微	直接浮选	24.65	0.071	74.9	82.9
				水热硫化(130℃，2小时)浮选	20.00	0.034	83.2	92.4
				水热硫化(180℃，1小时)浮选	20.70	0.036	85.9	92.9
混合矿	0.78	21.4	2.3	直接浮选	10.01	0.114	80.8	86.8
				水热硫化(130℃，2小时)浮选	14.59	0.101	81.6	88.1
				水热硫化(180℃，1小时)浮选	15.23	0.082	86.4	90.3

矿石的适应性较好，在矿石性质多变条件下仍可保持较稳定的技术经济指标。

7.4 离子浮选

离子浮选是利用捕收剂与溶液中的金属离子形成可溶性络合物或不溶性沉淀物，使金属离子附着于气泡上浮为泡沫产品的工艺过程。可用此工艺从溶液中分离、提纯和回收某些有用组分，

目前已成功地用于从选厂和冶炼厂废水中提取铜、镉、钼、钨等有用组分，从海水及其他稀溶液中提取贵金属、稀散元素、铀、锶等的研究工作也取得了相当大的进展。

与常规的矿物浮选相似，离子浮选用的捕收剂也是表面异极性物质，常见的极性基团为—OH、—COOH，—SO_3H，—OSO_3H，—OPO_3H，—PO_3H，—NH_2，=NH，≡N，≡N^+，—CO（酮，醛基）等，非极性基为烷烃或芳烃。离子浮选时，金属离子呈可溶性络合物形态附着于气泡上的称为泡沫（Foam）离子浮选，金属离子呈难溶化合物形态附着于气泡上浮的称为浮渣（Scum）离子浮选。

泡沫离子浮选用的捕收剂是水溶性的，它以石蜡、烯烃、乙醇、脂肪酸、聚羧酸等强疏水物质作为捕收剂的母体，在适当位置加入氨基、亚氨基等亲水基团使其成为水溶性捕收剂。捕收作用是由于极性基及捕收剂中的氮原子与金属离子配位后形成稳定的可溶性络合物使其附着于气泡上，随气泡上浮为泡沫产品，以达到分离回收金属离子组分的目的。

浮渣离子浮选时的不溶或难溶化合物可有三种形态：

1．可溶性捕收剂与金属离子生成沉淀物，这是浮渣离子浮选的主要形式。如用黄药类捕收剂浮选重有色金属离子时生成难溶的黄原酸盐，沉淀物附着于气泡上浮至液面，随着泡沫的破裂，金属离子则富集于浮渣中。

2．固态羧酸类捕收剂与目的离子产生皂化反应使其固着于捕收剂表面。如硬脂酸、棕榈酸等固态羧酸类捕收剂在适宜条件下可选择性地与某些金属离子产生皂化反应，从而达到分离目的离子的目的。如在适宜的碱性液中，可用羧酸捕收剂从含大量铁离子的溶液中浮选铜离子，铁呈氢氧化物沉淀并逐渐转变为亲水的复杂羟基化合物。但固态羧酸捕收剂不能混有液态的油酸、环烷酸等捕收剂，否则它们将吸附于铁羟基水合物表面而使其疏水并混入泡沫产品中，使铜铁分离的选择性遭到破坏。

3．乳浊状脂肪酸捕收剂与目的离子生成脂肪酸盐而使目的

表 7.3 某些离子浮选用的捕收剂

离子捕收剂	选别离子		
烷基磺酸盐	镍、钴、铜、镉、汞等	聚乙胺	镉、铬、锰、汞
烷基芳基磺酸钠	铜	月桂酸钾	铜、钶氨络离子
十二苯磺酸钠	铜	十六烷基吡啶	铁、锌盐络离子
十六烷基聚胺	铜、镉	双十二烷基二甲基胺	亚铁氰离子、铁氰酸离子
硝基烷基胺	钼	氯化物	
十六烷基胺	钼	十二烷基铵氯化物	铬酸离子、钒酸离子、银氰离子
棕榈酸钠	钴、钴氨络离子	O-羟基苯丁基苯	锶
硫酸化脂肪酸	镍、镍氨络离子	磺酸钠	
月桂酸吡啶氯化物	钴氰络合物	十六烷基三甲基	铁氰离子、络酸离子
十二烷基丙二酸二钠	镉、锌、镍	溴化胺 辛基癸基醋酸胺 油酸钠	铯 铈、钌、锆
十六烷基丙二酸二钠	锌、铅、镍	癸酸钾 双羟酸	钪、铟 铀
十八烷基丙二酸二钠	锌、铅、镍	季胺氯化物 十八碳季胺氯化物	铀 铟
α-硫代烷基酸	锶、铝、钒、镁、钙、钡	黄原酸	重有色金属离子

表 7.4 某些离子捕收剂形成胶束的临界浓度

捕收剂	分子式	形成胶束分子团的临界浓度（M）
月桂酸钾	$C_{11}H_{23}COOH$	0.02
十二烷基酸钾	$C_{12}H_{25}COOK$	0.006
十二烷基胺氯盐	$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0.03
十二烷基硫酸钠	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	0.006
十六烷基硫酸钠	$C_{16}H_{33}OSO_3Na$	0.0004
油酸钾	$C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_7COOK$	0.01

离子附着于油滴上。如将含碳11～18的饱和脂肪酸（或其钠盐）乳化为0.3～2微米的乳滴，在适宜条件下可选择性地与目的离子产生离子交换反应，使目的离子附着于油滴上而达到分选的目的。

金属离子与捕收剂结合的难易与捕收剂类型、溶液pH值、气泡特性及捕收剂与金属离子的络合配位特性等因素有关，在一定程度上还与浮选设备的结构特性有关。这些因素的影响较复杂，一般须通过试验才能确定其适宜值。

选择离子浮选捕收剂时除参考矿物浮选时选择捕收剂的原理和原则外，还须考虑离子浮选的许多特点，不仅应考虑目的离子、共存离子和溶液的特性，而且还应考虑捕收剂的价格、循环使用、环境污染和泡沫特性等因素。根据报导的资料，某些离子浮选用的捕收剂列于表7.3中，可供选用时参考。离子捕收剂的用量常为其理论量的1～1.5倍，具体用量随液中目的离子浓度而异。液中捕收剂的浓度不应超过其形成胶束分子团的临界浓度（表7.4）。当液中捕收剂的浓度超过其临界浓度时，几十个捕收剂分子聚在一起形成乳滴状胶束分子团，其表面具有很强的亲水性而难于浮选。形成胶束的临界浓度随捕收剂碳链的增长而下降，且随捕收剂中支链数目的增加而增大。

溶液的pH值直接影响捕收剂与金属离子所形成的化合物的稳定性和溶解度，捕收剂耗量及浮选泡沫稳定性等。离子捕收剂与离子化合时要求某一特定的pH值，如从废液中除铅（铅含量为10毫克/升），以戊基黄药作捕收剂，当pH＝3～4时，生成的黄原酸铅凝聚进入泡沫产品，铅脱除率达90%以上，但当溶液pH值升至5时，黄原酸则分散，浮选速度下降，脱除率即降至50%，因此，控制溶液pH值是进行选择性离子浮选的有效手段之一。

离子浮选时，捕收剂与离子的化合物常呈单分子层粘附于气泡表面，所需气泡表面积较矿物浮选时大得多。设气泡平均直径为r厘米，捕收剂分子的横截面积为$20A^2$ ($20\times10^{-16}cm^2$)，则吸附一克分子捕收剂所需的气泡总面积为：$N\times20\times10^{-16}cm^2$（$N$为阿佛加德罗常数）。若捕收剂分子全部吸附于气泡表面，则气泡的总表面积至少应等于捕收剂分子的横截面积的总和，即：

$$n \times 4\pi r^2 = N \times 20 \times 10^{-16}$$

$$n = \frac{20N \times 10^{-16}}{4\pi r^2} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 20 \times 10^{-16}}{4\pi r^2}$$

$$= 9.58 \times 10^7 \times \frac{1}{r^2}$$

吸附一克分子捕收剂所需气泡总体积（V）为：

$$V = n \times \frac{4}{3}\pi r^3 = 9.58 \times 10^7$$

$$\times \frac{1}{r^2} \times \frac{4}{3}\pi r^3 = 4 \times 10^8 r \ \mathrm{cm}^3$$

因此，离子浮选所需空气量与气泡的半径呈线性关系，气泡愈小，所需空气量愈少。离子浮选要求有较大的气泡表面积，但应避免因空气量大引起溶液剧烈搅动。因此，创造小而均匀弥散的气泡是离子浮选的必要条件。

此外，溶液温度、离子浓度和中性盐含量等对离子浮选也有不可忽视的影响。

目前，离子浮选的捕收剂用量较大，成本较高，进行捕收剂再生是解决此问题的重要措施之一，这方面的研究工作近几年来取得了相当的进展。

一、黄药类捕收剂的再生：

目前主要采用两种方法：

1．硫化法回收黄原酸根离子：采用硫化钠与泡沫中的黄原酸盐作用，其反应为：

$$M(RX)_2 + S^{2-} = MS\downarrow + 2RX^-$$

图7.5为含铜镉废液脱铜、脱镉及黄药再生流程，黄原酸根的回收率可达90%以上。

2．碱法回收黄原酸根离子：采用苛性钠与黄原酸盐作用，其反应为：

$$M(RX)_2 + 2OH^- = M(OH)_2\downarrow + 2RX^-$$

将料浆过滤可回收重有色金属氢氧化物，含黄原酸根的滤液可返回再用，黄原酸根的回收率可达90%左右。

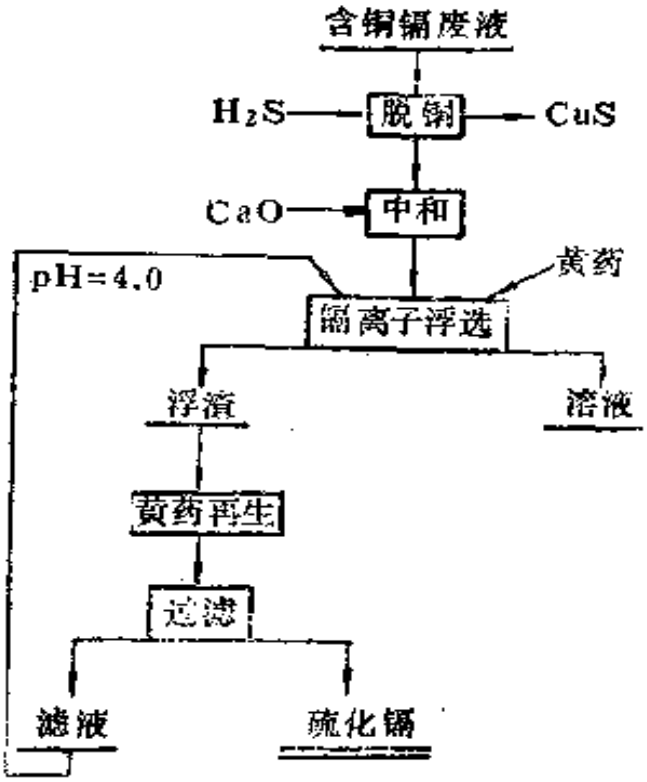


图 7.5　含铜镉废液处理流程

二、阳离子胺类捕收剂的再生：用苛性钠溶液热处理泡沫产品，使捕收剂与离子形成的化合物分解。如处理钼离子浮选泡沫的反应为：

$$(RNH_3)_5HMo_7O_{24}+14OH^-=7MoO_4^{2-}+5RNH_2+10H_2O$$

在高碱介质中，分子胺化物不与钼离子反应，不溶于水而浮于液面形成有机相，钼离子进入溶液。有机相经盐酸处理可使胺类捕收剂再生，可返回使用。

三、固体羧酸捕收剂的再生：浮渣过滤后得到羧酸盐，加酸处理，金属离子进入溶液，不溶脂肪酸可直接返回使用。以铜离子浮选为例，其反应为：

$$(RCOO)_2Cu+H_2SO_4=CuSO_4+2RCOOH$$

浮渣经硫酸处理后，溶液中的铜含量较原液高20～25倍。

离子浮选用浮选机除应满足矿物浮选用浮选机的一般要求外，还应满足充气量大，气泡弥散性能好及液流平稳等特殊要求。因此，矿物浮选用浮选机难以满足离子浮选的技术要求。自70年代以来，日本相继研制了适于离子浮选的新型机械搅拌式纳格姆浮选机，起泡器浮选机和浮选柱，苏联研制的充气搅拌式浮选机也已用于工业生产，这些离子浮选机均有各自的特点。

离子浮选工艺已成功地用于污水净化和从稀溶液中提取某些有用组分，与前述的离子交换、溶剂萃取等净化法比较，它具有选择性好、分选效率和富集比高等特点。但离子浮选用捕收剂目前仍较昂贵，用量也较大，从而限制了它的应用和推广。因此，研制高效价廉的离子浮选捕收剂和进一步完善捕收剂的再生技术是进一步发展离子浮选技术的关键。随着高效价廉捕收剂的研制成功、再生技术的完善及浮选设备及控制技术的不断改进，离子浮选的应用范围定将不断扩大，不仅在污水净化和从浸出液中提取有用组分方面将日益获得推广，而且可能成为从海水中提取铀、锶等金属组分的有效手段。

8 金属沉积法净化和生产化学精矿

8.1 概述

矿物原料经焙烧、浸出、浸液净化后，可得到较纯净的含目的组分溶液。生产中除用化学沉淀法和物理选矿法生产化学精矿外，还可采用金属沉积法从中析出化学精矿，此时析出的化学精矿呈金属态，而化学沉淀法得的化学精矿呈化合物形态。

为了从溶液中析出金属态的化学精矿，目前工业上较常采用金属置换法和电解沉积法。金属置换法可从浸液中直接沉析出海绵状的粗金属，如铁屑置换法从硫酸浸铜液中制得海绵铜，用锌置换法从金银氰化液中制得金泥等。金属置换法所得的粗金属态化学精矿需送冶炼加工才能获得纯金属。电解沉积法可直接得到供用户使用的纯金属，但其工艺要求较金属置换法高。

8.2 金属置换沉积法

8.2.1 金属置换原理

化学选矿中广泛应用金属置换法从浸液中回收有用组分、进行组分分离和除去某些杂质以进行净化。金属置换是一种金属从溶液中将另一种金属离子置换出来的氧化还原过程。此时，作为置换剂的金属被氧化呈离子形态进入溶液中，被置换的金属离子被还原呈金属态析出：

$$M_1^{n+} + M_2 = M_1 + M_2^{n+} \qquad (8.1)$$

金属置换过程属电化腐蚀过程，是由于形成微电池产生腐蚀电流的缘故。式8.1可分解为两个电化方程：

$$M_1^{n+} + ne = M_1 \qquad \varepsilon_1 = \varepsilon^{\circ}_{M_1} + \frac{0.0591}{n} \lg a_{M_1^{n+}}$$

$$-)\ M_2^{n+}+ne=M_2 \qquad \varepsilon_2=\varepsilon^{\circ}_{M_2}+\frac{0.0591}{n}\lg a_{M_2^{n+}}$$

$$M_1^{n+}+M_2=M_1+M_2^{n+}$$

$$E=\varepsilon_1-\varepsilon_2$$

$$=\varepsilon^{\circ}_{M_1}-\varepsilon^{\circ}_{M_2}+\frac{0.0591}{n}\lg\frac{a_{M_1^{n+}}}{a_{M_2^{n+}}} \qquad (8.2)$$

金属置换过程的推动力决定于微电池的电动势（E），可见反应式8.1进行的必要条件是$\varepsilon_1>\varepsilon_2$。因此，在热力学上，采用较负电性的金属可从溶液中将较正电性的金属置换出来，溶液中金属置换的先后顺序取决于水溶液中金属的电位顺序。25℃酸性液中离子浓度为1*N*时的金属电位顺序列于表8.1中。金属在碱性液中电位序如表8.2所示。

如铁置换铜的反应为：

$$Cu^{2+}+Fe=Cu+Fe^{2+}$$

置换过程的电动势为：

$$E=\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}-\varepsilon^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe}+\frac{0.0591}{2}\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

反应达平衡时，$E=0$，得：

$$\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}-\varepsilon^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe}=0.0295\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$\lg\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}=\frac{0.337-(-0.44)}{0.0295}=\frac{0.777}{0.0295}$$

$$=26.4$$

$$a_{Cu^{2+}}=10^{-26.4}\cdot a_{Fe^{2+}}$$

同理可计算出锌置换铜、钴时所能达到的限度：

$$a_{Cu^{2+}}=10^{-37}\cdot a_{Zn^{2+}}$$

$$a_{Co^{2+}}=3.7\times10^{-18}\cdot a_{Zn^{2+}}$$

可见两金属的电位相差愈大，愈易被置换，被置换金属离子的剩余浓度愈低；反之，两金属的电位相差愈小，愈难被置换，

置换平衡时被置换金属离子的剩余浓度愈大。

表 8.1　25°C和离子浓度为1N时金属的电位顺序

电　极	ε°（伏）	电　极	ε°（伏）	电　极	ε°（伏）
Li^+/Li	−3.045	Mn^{2+}/Mn	−1.19	As^{3+}/As	+0.3
Cs^+/Cs	−2.923	V^{2+}/V	−1.18	Cu^{2+}/Cu	+0.337
K^+/K	−2.925	Nd^{3+}/Nd	−1.10	Co^{3+}/Co	+0.4
Rb^+/Rb	−2.925	Cr^{2+}/Cr	−0.86	Ru^{2+}/Ru	+0.45
Ra^{2+}/Ra	−2.92	Zn^{2+}/Zn	−0.763	Cu^+/Cu	+0.52
Ba^{2+}/Ba	−2.9	Cr^{3+}/Cr	−0.74	Te^{4+}/Te	+0.56
Sr^{2+}/Sr	−2.89	Gd^{3+}/Gd	−0.53	Te^{3+}/Te	+0.71
Ca^{2+}/Ca	−2.87	Ga^{2+}/Ga	−0.45	$Hg_2^{2+}/2Hg$	+0.791
Na^+/Na	−2.713	Fe^{2+}/Fe	−0.44	Ag^+/Ag	+0.8
La^{3+}/La	−2.52	Cd^{2+}/Cd	−0.402	Rb^{3+}/Rb	+0.8
Ce^{3+}/Ce	−2.48	In^{3+}/In	−0.335	Pb^{4+}/Pb	+0.8
Mg^{2+}/Mg	−2.37	Tl^+/Tl	−0.335	Os^{2+}/Os	+0.85
Y^{3+}/Y	−2.37	Co^{2+}/Co	−0.267	Hg^{2+}/Hg	+0.854
Sc^{3+}/Sc	−2.08	Ni^{2+}/Ni	−0.241	Pd^{2+}/Pd	+0.987
Tb^{4+}/Tb	−1.90	Mo^{3+}/Mo	−0.2	Ir^{2+}/Ir	+1.15
Be^{2+}/Be	−1.85	In^+/In	−0.14	Pt^{3+}/Pt	+1.2
U^{3+}/U	−1.80	Sn^{2+}/Sn	−0.14	Ag^{2+}/Ag	+1.369
Hf^{4+}/Hf	−1.70	Pb^{2+}/Pb	−0.126	Au^{3+}/Au	+1.5
Al^{3+}/Al	−1.66	Fe^{3+}/Fe	−0.036		
Ti^{2+}/Ti	−1.63	$2H^+/H_2$	0.00	Au^+/Au	+1.68
Zr^{4+}/Zr	−1.53	Sb^{3+}/Sb	+0.1		
U^{4+}/U	−1.40	Bi^{3+}/Bi	+0.2		

根据电极反应动力学理论，与电解质接触的任何金属表面上进行着共轭的阴极和阳极的电化学反应，这些反应系在完全相同的等电位的金属表面上进行，当金属与更正电性的金属离子溶液接触时，在金属与溶液之间将立即产生离子交换，在金属上形成被置换金属覆盖表面，电子将由置换金属流向被置换金属的阴极区，在阳极区是置换金属的离子化。

置换过程的速度可为阴极控制或阳极控制或决定于电解质中的欧姆电压降。过程为阳极控制时，随反应的进行，被置换金属

表 8.2　25°C时金属在碱性液中的电位序

体　　系	ε°(伏)	体　　系	ε°(伏)	体　　系	ε°（伏）
ZnO_2^{2-}/Zn	−1.216	$Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn$	−1.03	$Cu(CN)_3^{2-}/Cu$	−0.98
WO_4^{2-}/W	−1.1	$Ni(NH_3)_6^{2+}/Ni$	−0.48	$Cu(CN)_2^{-}/Cu$	−0.88
$HSnO_2^{2-}/Sn$	−0.79	$Co(NH_3)_6^{2+}/Co$	−0.422	$Ni(CN)_4^{2-}/Ni$	−0.82
AsO_2^{-}/As	−0.68	$Cu(NH_3)_2^{+}/Cu$	−0.11	$Au(CN)_2^{-}/Au$	−0.60
SbO_2^{-}/Sb	−0.67	$Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu$	−0.05	$Hg(CN)_4^{2-}/Hg$	−0.37
$HPbO_2^{-}/Pb$	−0.54	$Ag(NH_3)_2^{+}/Ag$	+0.373	$Ag(CN)_2^{-}/Ag$	−0.29
$BiOOH^{-}/Bi$	−0.46	$Zn(CN)_4^{2-}/Zn$	−1.26		
TeO_3^{2-}/Te	−0.02	$Cu(CN)_4^{3-}/Cu$	−0.99		

表面上的电位向更正的方向移动。相反，过程为阴极控制时，被置换金属表面上的电位向更负值方向移动，并趋近于负电性金属的电位。如铜—锌微电池模型中，锌阳极电位实际保持不变，而阴极电位向更负方向变化。

在多数情况下，置换速度服从一级反应速度方程：

$$-\frac{d[M_i^{n+}]}{dt}=k[M_i^{n+}]$$

在有些条件下，服从二级反应速度方程。

8.2.2　影响金属置换的主要因素

影响金属置换过程的主要因素是溶液中的氧浓度、pH值、被置换金属离子浓度、温度、置换剂与被置换金属的电位差、溶液流速和设备类型等。

氧是一种强氧化剂，其标准电位$\varepsilon^\circ_{O_2/OH^-}=1.229$伏，可将许多金属氧化成离子，如：

$$Zn+\frac{1}{2}O_2+2H^+=Zn^{2+}+H_2O$$

因此，溶液中含氧会消耗锌，置换前溶液应脱氧。

由置换原理图（图8.1）可知，若以氢线为标准，可将金属分为三类：

1．正电性金属：在任何pH值下，$\varepsilon_{M^{n+}/M}$均大于ε_{H_2O/H_2}，

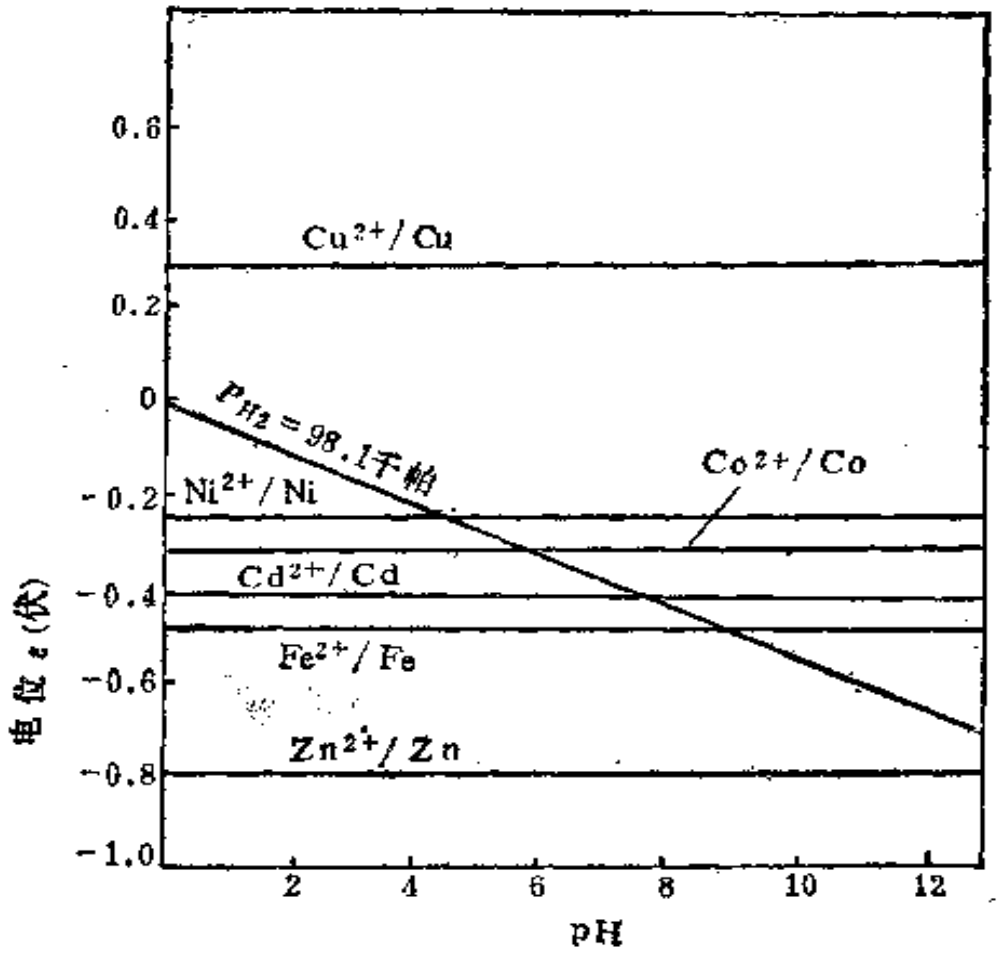


图 8.1 金属置换原理图

($a_{M^{n+}}$=1摩(尔)·升$^{-1}$, 25°C)

M^{n+}还原时不会析出氢气，如Cu、Ag、Bi、Hg等；

2．与氢线相交的金属：此类金属的置换与pH值有关，若pH值小于与氢线的交点，则置换时会优先析出氢气，如Ni、Co、Cd、Fe等；

3．负电性大的金属：在任何pH值下，$\varepsilon_{aH^+/H_2} > \varepsilon_{M^{n+}/M}$，置换时总是优先析出氢气，如Zn、Sn、Mn、Cr等。此类金属不宜采用金属置换法析出。

如铁屑沉铜宜在pH＝1.5～2.0条件下进行，酸度太高会增加铁屑耗量。但酸度不宜太低，否则会引起铁盐水解以致降低铜泥品位。置换终了pH≤4.5。置换速度随酸度增大而增大，pH＜1.5时生成多孔性沉淀物，粘附力弱；pH＞1.5时，对反应速度

影响较小。

被置换金属离子浓度高低会影响沉积物的物理性能和反应速度，浓度高时会在置换剂表面生成致密的粘附沉积物，不易剥落，浓度低时易形成多孔性沉积物，较易剥落。

提高温度可促使置换反应的进行，生产中一般在常温下进行。置换剂与被置换金属的电位相差愈大，置换愈完全。

此外，还与溶液中的其他组分有关，如铁置换铜时，液中的Fe^{3+}的含量高时将增加铁耗，此时可将其返回进行返原浸出或用二氧化硫将其还原以降低液中的高价铁离子含量；若液中含砷时，会生成铜砷合金和剧毒的氢化砷气体：

$$2As^{3+}+3Fe=2As+3Fe^{2+}$$

$$H_3AsO_3+2H_2SO_4+3Fe=AsH_3\uparrow+3FeSO_4+3H_2O$$

$$\Delta G^\circ=-153.55\text{千焦/摩尔}$$

$$3H_2SO_4+Fe(As)_2+2Fe=2AsH_3\uparrow+3FeSO_4$$

$$\Delta G^\circ=-41.84\text{千焦/摩尔}$$

$$3H_2SO_4+H_3AsO_3+2Al=AsH_3\uparrow+Al_2(SO_4)_3+3H_2O$$

$$\Delta G^\circ=-866.1\text{千焦/摩尔}$$

从上述反应式自由能变化可知，铁屑中切忌混入$Fe(As)_2$和铝屑。

溶液流速或搅拌强度的增大可以减小扩散层的厚度和利于置换剂表面的更新，可加速置换反应的进行。

8.2.3 金属置换工艺

据原液性质，金属置换可分为清液置换和矿浆置换。据置换作业的目的，又可将其分为置换回收和置换分离等。清液置换后进行固液分离可得海绵状粗金属，矿浆置换后一般用物理选矿法回收化学精矿。

金属置换设备有下列类型：

1．溜槽：单级溜槽长5～30米，宽0.5～3米，坡度约2%，

有直流式和折流式两种，底部有假底，以利于回收沉积物。

2．转鼓置换器：转鼓直径1～3米，长5～9米，其结构如图8.2所示。铁屑或其他置换剂分批加入转鼓内，溶液连续通过转

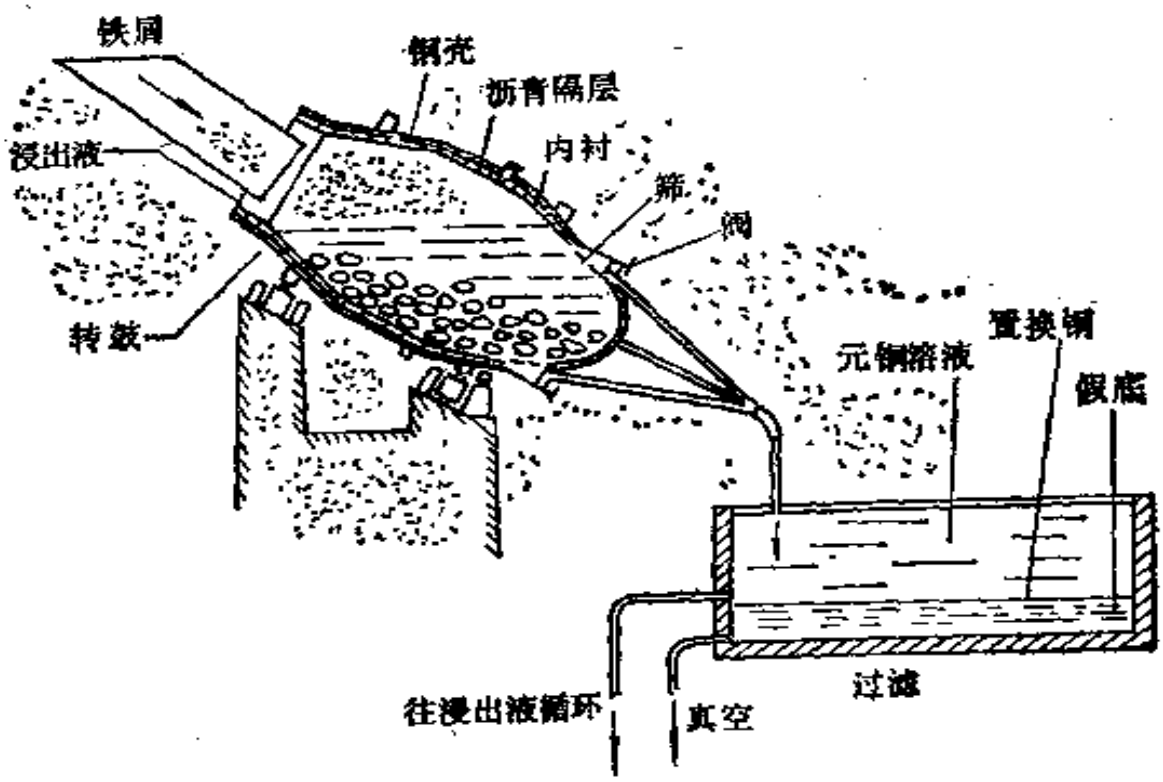


图 8.2 转鼓置换器

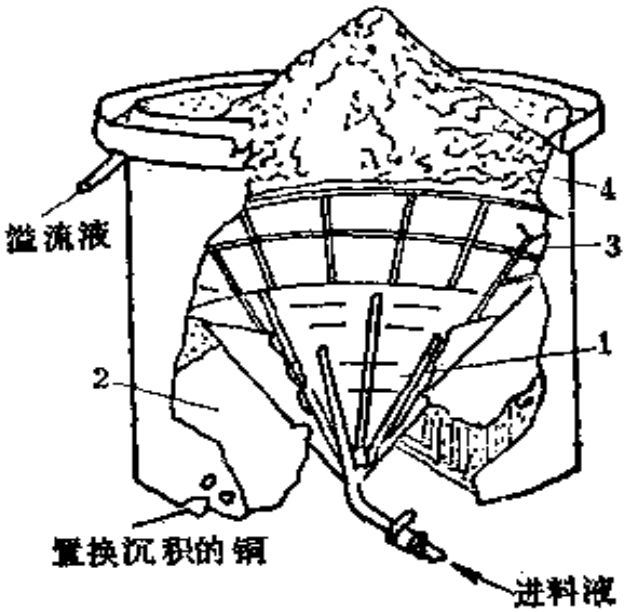


图 8.3 锥形置换器示意图

1—锥体；2—假底；3—不锈钢网；4—废铁屑

鼓，随转鼓转动，沉积物不断剥落并随溶液排出鼓外，澄清过滤回收有用金属。由于置换剂表面不断更新，置换速度较快，劳动强度较溜槽轻。

3．锥形置换器：其结构如图8.3所示，倒锥内装满铁屑等置换剂，溶液由下部泵入沿倒锥斜向喷流，回旋上升通过置换剂层。由于溶液的冲刷，沉积物剥落并被带向锥体中部，当溶液流过时，沉积物得到浓集并通过锥体本身的网格进入外部的木制圆桶内予以收集，贫液从上部排出。该设备处理量大，置换剂耗量低，可数个串联使用以提高金属回收率。

4．脉动置换器：为塔式设备，其结构如图8.4所示，料液在

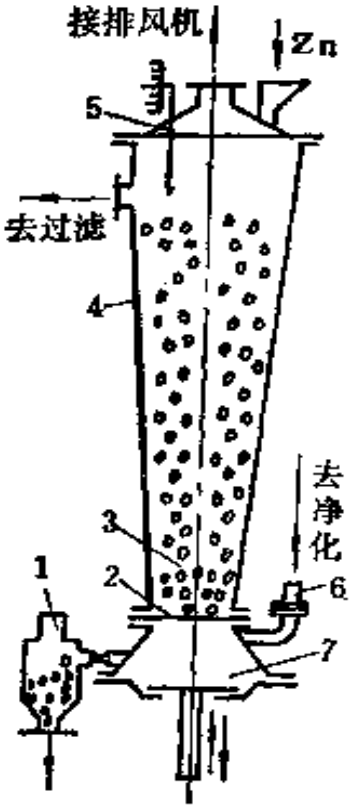


图 8.4　脉动置换塔示意图

1—细粒物料收集器；2—栅格板；3—床层；4—器壁；5—颗粒料位指示器；6—阀；7—隔膜

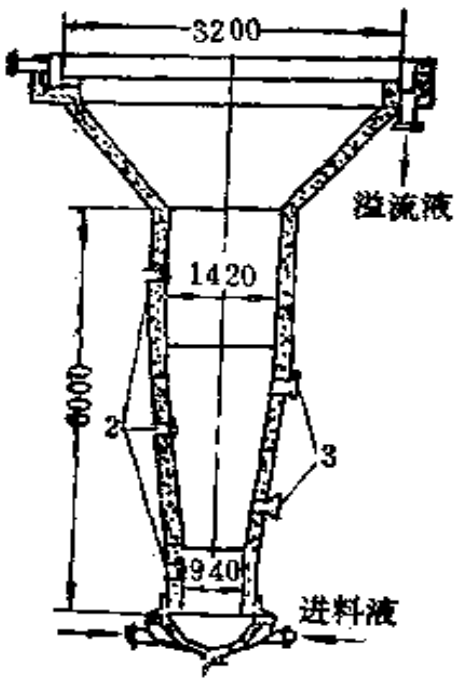


图 8.5　流化床置换器

1—溢流管；2—排料支管；3—观测孔

塔内脉动流动完成置换过程。

5．流化床置换器：为塔式设备，其结构如图8.5所示，置换剂（粉状或碎屑状）间断加入塔内，料液以一定流速从下部进

入，置换剂在料液流速作用下呈悬浮状，沉积物则因其密度较大而沉积于塔底，可定期排出。此设备已用于从镍液中除铜，镍粉流化床高达5米，镍液流速为0.08～0.1米/秒。铁屑沉铜也可用此设备。

8.3 电解沉积法

8.3.1 电解过程的基本概念

将适当的电极插入电解质溶液中，接上直流电源，此时电路中即有电流流过。这时与电源正极相连的电极称为阳极，与负极相连的电极称为阴极，电解质溶液形成外电路，电流由阳极流向阴极，而电解质溶液内部则形成离子流，阴离子向阳极移动，到达阳极后将多余的电子交给阳极而被氧化，而阳离子则向阴极移动从阴极获得电子而被还原，此过程称为电解。电解作业可据电解时阳极是否溶解分为可溶阳极电解和不溶阳极电解两大类。可溶阳极电解是将粗金属铸成阳极板，以同种纯金属作为阴极并以该种金属盐溶液作电解液组成电解槽，控制一定的电解条件，使比目的组分电位更负的杂质优先从阳极溶解，但在阴极难以析出而留在溶液中，比目的组分电位更正的杂质不从阳极溶解而沉于电解槽底部成为“阳极泥”，只有目的组分才既从阳极溶解又可在阴极析出，从而得到提纯。不溶阳极电解，简称电解沉积是指在电解条件下阳极不溶，只使目的组分不断在阴极析出，直至溶液中的目的组分降至一定值后正常电积作业无法进行为止。因此，可溶阳极电解只用于粗金属的精炼，如铜、铅、镍、镉、金、银的提纯，而不溶阳极电积一般用于从含目的组分的溶液中直接电积提取目的组分。两者除阳极是否溶解外，其基本原理大致相同。

为讨论方便，先研究有关电解过程的基本概念和术语：

1．分解电压：若某电解质溶液的欧姆电阻可以忽略，在可逆条件下使其分解的最低电压称为理论分解电压（$E_{理}$），它是阳极平衡电位$e_{阳}$和阴极平衡电位$e_{阴}$的差值：

表 8.3　电解质浓度为1N时用铂电极测出的$E_{分}$和$E_{理}$计算值

电解质溶液	电极上的产物	$E_{分}$　(伏)	$E_{理}$　(伏)
HNO_3	H_2,O_2	1.69	1.23
H_2SO_4	H_2,O_2	1.67	1.23
HCl	H_2,O_2	1.31	1.37
NaOH	H_2,O_2	1.69	1.23
KOH	H_2,O_2	1.67	1.23
NH_4OH	H_2,O_2	1.74	1.32
H_2O	H_2,O_2	1.70	1.23
$ZnSO_4$	Zn,O_2	2.55	1.60
$CuSO_4$	Cu,O_2	1.49	0.51
$AgNO_3$	Ag,O_2	0.70	0.04
$CdSO_4$	Cd,O_2	2.03	1.26

$$E_{理}=\varepsilon_{阳}-\varepsilon_{阴}$$

由于各物质的平衡电位不同，因而各物质的理论分解电压也不同。在实际电解过程中，当电流通过电解槽时，电极过程经常是不可逆的，电极电位将偏离平衡值，溶液中的欧姆电阻也不可忽略。实践表明，通过电解槽的电流值不同时，电解槽两端的电位差也不同。当电极反应以明显速度进行时，电解槽两端的最小电位差称为实际分解电压（$E_{分}$），其值常较理论分解电压大，有时甚至大得多。表8.3列举了某些电解质溶液的$E_{理}$和$E_{分}$值。从表

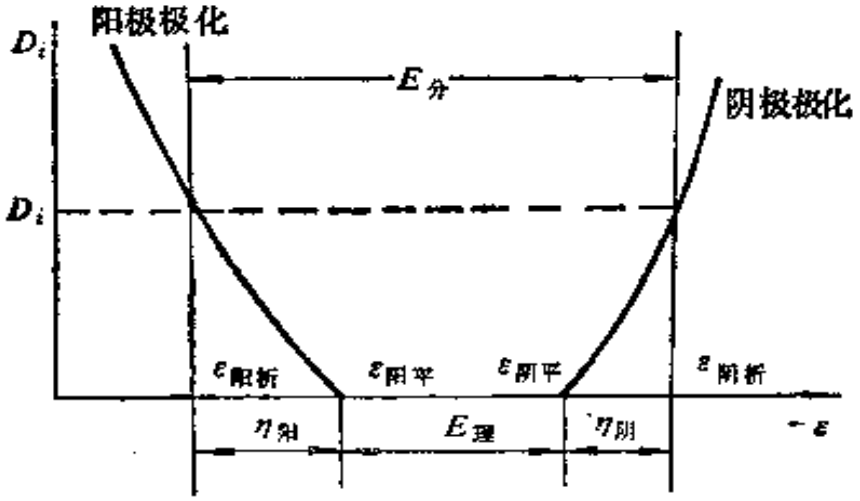


图 8.6　阴阳极极化曲线

中数值可知，强酸和强碱的$E_{理}$相同，盐酸的$E_{分}<E_{理}$可能是因氯离子的强烈去极化作用引起的。

2．极化现象和超电压：电解时电流密度愈大，实际分解电压与理论分解电压的差值愈大，每一电极的电位偏离其平衡电位的数值也愈大，这种偏离平衡电位的现象称为“极化现象”，其电极称为“极化了的电极”，描述电流密度与电极电位关系的曲线称为极化曲线(如图8.6所示)。阳极极化使电位变正，阴极极化使电位变负。某一电流密度时的电位与平衡电位的差值称为超电位，用正值表示：

$$\eta_{阳}=\varepsilon_{阳}-\varepsilon_{阳平}$$

$$\eta_{阴}=\varepsilon_{阴平}-\varepsilon_{阴}$$

$$E_{理}=\varepsilon_{阳平}-\varepsilon_{阴平}$$

$$E_{超}=\eta_{阳}+\eta_{阴}$$

实际分解电压等于$E_{理}$与$E_{超}$之和。据电极产生极化的原因可分为浓差极化和电化学极化两种。浓差极化是因扩散引起的极化现象，电化学极化是因电化学步骤最慢引起的极化现象。电解过程中同时存在浓差极化和电化学极化，但据情况又有主次之分。当电极反应速度较快时，主要表现为浓差极化；当电极反应速度很慢时，主要表现为电化学极化；当两者相当时，则应同时考虑。

根据金属电沉积时的极化作用，可将其分为三类：第一类为大多数重金属和贵金属离子（如铜、锌、镉、银等）从水溶液中析出时，主要表现为浓差极化；第二类为铁族元素（铁、钴、镍等）离子从水溶液中析出时，伴随有电化学极化；第三类为不能从水溶液中析出的金属（轻金属、碱及碱土金属和许多稀有金属），这些金属只能用熔盐电解(或在有机介质中电解）的方法制取。

3．析出电位和溶解电位：通常将金属、氢气（氧或氯气）等以明显速度（较大的电流密度）在阴极（或阳极）析出的实际电极电位称为析出电位。将金属以明显速度进行溶解的电极电位称为溶解电位。阳极的析出电位（或溶解电位）与阴极析出电位

之差为该电解槽的实际分解电压。

析出（或溶解）电位与平衡电位及超电位之间的关系为：

$$\varepsilon_{阴析}=\varepsilon_{阴平}-\eta_{阴}$$

$$=\varepsilon^{\circ}_{阴}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_M}{a_{M^{n+}}}-\eta_{阴}$$

$$\varepsilon_{阳溶}=\varepsilon_{阳平}+\eta_{阳}$$

$$=\varepsilon^{\circ}_{阳}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_M}{a_{M^{n+}}}+\eta_{阳}$$

从上列关系式可知，析出（或溶解）电位决定于标准电极电位、金属及金属离子的浓度（活度）和电极过程的超电位。因此，可通过控制溶液中金属离子的浓度及合金中某金属的浓度、改变电极材料和超电位等方法来改变析出（或溶解）电位，以在电极上实现我们所预期的反应。电解时，析出电位愈正者愈易在阴极还原析出，析出电位愈负者愈难在阴极还原析出，只当金属离子的析出电位相等或相近时才会同时析出。阳极的氧化可能是阳极本身氧化溶解，也可能是负离子在阳极氧化而析出气体（氧或氯气）。对可溶阳极而言，溶解电位愈负者愈易溶解。当阳极溶解电位大于负离子放电的析出电位时，阳极不溶而在阳极析出气体。在水溶液中电解时，阴极有可能析出氢气，只有当金属离子的析出电位比氢的析出电位更正时，阴极才析出金属而不析出氢气。

不溶阳极电积时阴极析氢不仅消耗大量电能，甚至使金属不能从溶液中析出。研究氢的超电位时，在电极材料、溶液组成、温度等固定的条件下，发现电极的氢的超电位绝对值 η 与电流密度的对数（$\ln i$）在一定范围内呈直线关系：

$$\eta=a+b\ln i$$

此为塔菲尔公式。对大多数金属的纯净表面，常数 b 几乎相同（约50毫伏），表示表面电场对析氢反应的活化作用大致相同。式中 a 的物理意义是通过单位电流密度时的超电压，其值主要决定于电极材料，同时还与溶液组成有关。不同电极上的 a 值不

同，表示电极表面对析氢过程有着不同的“催化能力”。根据a值的大小，可将常用电极材料大致分为三类：

1．氢的超电位高的金属（$a=1.2\sim1.5$伏），如铅、镉、汞、铊、锌、锡等；

2．氢的超电位中等的金属（$a=0.5\sim0.7$伏），最重要的有铁、钴、镍、钨、铜、金等；

3．氢的超电位低的金属（$a=0.1\sim0.3$伏），主要为铂、钯。

不溶阳极电积时常用氢的超电位高的金属作阴极材料，以防止析氢。在电解水时则用氢的超电位低的金属作阴极材料，以使氢易从阴极析出。25℃时不同电极材料在不同电流密度下的氢的超电位列于表8.4中。

阳极析氧是不溶阳极电积过程阳极的主要反应，由于在阳极表面形成了氧的成相层或吸附层，不同的电极材料具有不同的反应机理，氧在不同电极材料上的超电位列于表8.5中。

4．电流效率（η_i）：在任何电解质溶液中通过1法拉第电量（为96500库仑或26.8安培小时）时，在电极上将析出一克当量的任何物质。通过单位电量所能得到的产物重量数，称为该物质的电化当量（q）：

$$q=\frac{1\text{克当量的物质重量(毫克)}}{96500\text{(库仑)}}$$

$$=3.6\times\frac{1\text{克当量的物质重量}}{96500}\text{(克/安培小时)}$$

某些物质的电化当量列于表8.6中。

电极上析出的物质重量与电流强度和时间的关系为：

$$M=qIt$$

式中 M——析出物质的重量（克）；

q——该物质的电化当量（克/安培小时）；

I——电流强度（安培）；

t——通电时间（小时）。

表 8.4 25°C 时氢的超电位

电流密度	超电位（伏）													
(安/米²)	Au	Cd	Cu	铂黑Pt	光铂Pt	Al	石 墨	Ag	Sn	Fe	Zn	Bi	Ni	Pb
0		0.436							0.2411	0.2026				
1	0.122	0.651	0.351	0.0034		0.499	0.3166	0.2981	0.3995	0.2183				
10	0.241	0.981	0.479	0.0154	0.024	0.565	0.5995	0.4751	0.8561	0.4036	0.716	0.78	0.563	0.52
20				0.0208	0.034	0.625	0.6520	0.5987	0.9469	0.4474	0.726		0.633	
50	0.332	1.086	0.548	0.0272	0.051	0.745	0.7250	0.6922	1.0258	0.5024	0.726	0.98	0.705	1.060
100	0.390	1.134	0.584	0.0300	0.068	0.826	0.7788	0.7618	1.0767	0.5571	0.746	1.05	0.747	1.090
500	0.507	1.211		0.0376	0.186	0.968	0.9032	0.8300	1.1851	0.7000	0.926	1.15	0.890	1.168
1000	0.588	1.216	0.801	0.0405	0.288	1.066	0.9774	0.8749	1.2230	0.8184	1.064	1.14	1.048	1.179
2000	0.688	1.228	0.988	0.0420	0.355	1.176	1.0794	0.9379	1.2342	0.9854	1.168	1.20	1.130	1.217
5000	0.770	1.246	1.186	0.0448	0.573	1.237	1.1710	1.0300	1.2380	1.2561	1.201	1.21	1.208	1.235
10000	0.798	1.254	1.254	0.0483	0.676	1.286	1.2200	1.0890	1.2306	1.2915	1.229	1.23	1.241	1.262
1500	0.807	1.257	1.269	0.0495	0.768	1.292	1.2208	1.0841	1.2286	1.2908	1.243	1.29	1.254	1.290

表 8.5 25°C 时氧的超电位

电流密度 (安/米²)	超电位(伏)							
	薄石墨	Au	Cu	Ag	光铂	铂黑	光镍	海绵镍
10	0.525	0.673	0.442	0.58	0.721	0.398	0.353	0.414
50	0.705	0.927	0.546	0.674	0.80	0.480	0.461	0.511
100	0.896	0.963	0.580	0.729	0.85	0.521	0.519	0.563
200	0.963	0.996	0.605	0.813	0.92	0.561		
500		1.064	0.637	0.912	1.16	0.605	0.670	0.658
1000	1.091	1.244	0.660	0.984	1.28	0.638	0.726	0.687
2000	1.142		0.687	1.038	1.34		0.775	0.714
5000	1.186	1.527	0.735	1.080	1.43	0.705	0.821	0.740
10000	1.240	1.63	0.793	1.131	1.49	0.766	0.853	0.762
15000	1.282	1.68	0.836	1.14	1.38	0.786	0.871	0.759

表 8.6 某些物质的电化当量值

元素	原子价	原子量	电化当量值	
			毫克/库仑	克/安培小时
Al	3	26.98	0.0932	0.3356
Bi	3	209.00	0.7219	2.5995
Fe	2	55.85	0.2894	1.0420
	3		0.1929	0.6947
Au	3	197.00	2.0415	7.3507
	1		0.6805	2.4502
	3			
Cd	2	112.41	0.5824	2.0972
Co	2	58.94	0.3054	1.0996
Mg	2	24.32	0.1260	0.4537
Mn	2	54.94	0.2847	1.0250
Cu	1	63.54	0.6584	2.3709
	2		0.3292	1.1854
Ni	2	58.71	0.3242	1.0953
Sn	2	118.70	0.6150	2.2146
	4		0.3075	1.1073
Pb	2	207.21	1.0736	3.8659
Ag	1	107.88	1.1179	4.0254
Cr	3	52.01	0.1797	0.6469
	6		0.0898	0.3234
Zn	2	65.38	0.3388	1.2198

实际生产中电极上析出的物质重量常比上述计算值小，电解时电极上析出的产物实际重量与理论计算值的比值百分数称为电流效率(η_i)：

$$\eta_i = \frac{M_{实}}{qIt} \times 100\%$$

$$= \frac{qI_0t}{qIt} \times 100\%$$

$$= \frac{I_0}{I} \times 100\%$$

式中 I_0——电极无副反应时的理想的电流强度；

I——电积时实际的电流强度。

电流效率一般为90～95%。由于阳极和阴极的电极反应本性和反应条件不同，其电流效率也不同。电积时的电流效率系指阴极电流效率。

5．电能效率(η_e)：电能效率是指电解生产中为得到一定量的金属在理论上所需的电能量与实际消耗的电能量的比值：

$$\eta_e = \frac{\text{析出一定量的物质在理论上所需的电能量} e_0}{\text{析出同样重量的物质实际消耗的电能量} e} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{沉积金属所需电量}(I_0 t) \times \text{理论分压电压}(E_{理})}{\text{通过电解槽的电量}(It) \times \text{电解时的槽电压}(E_{槽})}$$

$$= \frac{I_0 E_{理}}{I E_{槽}} \times 100\% = \eta_i \cdot \eta_v \times 100\%$$

式中 η_v——为电压效率。

实际生产中有时用生产单位重量（吨或公斤）金属所耗电量（千瓦·小时）来表示电能效率。电解时可通过提高电流效率和电压效率的方法来提高电能效率。

6．槽电压($E_{槽}$)：槽电压为电解槽内两相邻阴、阳极之间的电位差，常由电压表直测：

$$E_{槽} = \frac{V_1 - V_2}{N} \text{（伏）}$$

式中 V_1——全部串联电解槽的总电压（伏）；

V_2——导电母板上的电压降（伏）；

N——串联电解槽的槽数。

槽电压包括理论分解电压、极化超电压、电解液电压降和电解槽各接触点和导体的电压降（包括阳极泥）：

$$E_{槽} = E_{理} + E_{液} + E_{接} + \Sigma E_{超}$$

降低槽电压是提高电能效率的有效方法，为此可采用降低电解液的电阻，适当提高电解液温度，缩小极间距（常不小于10厘米），控制电流密度以降低电极极化，选择超电位低的材料作电极，保持挂耳与导体棒接触良好（防腐蚀）等措施来降低槽压。

8.3.2 电解沉积实践

许多金属（如铜、钴、镍、锌等）均可直接从溶液中进行电积，现以铜的硫酸浸出液电积铜为例说明电积的基本过程。铜电积的工艺流程如图8.7所示。

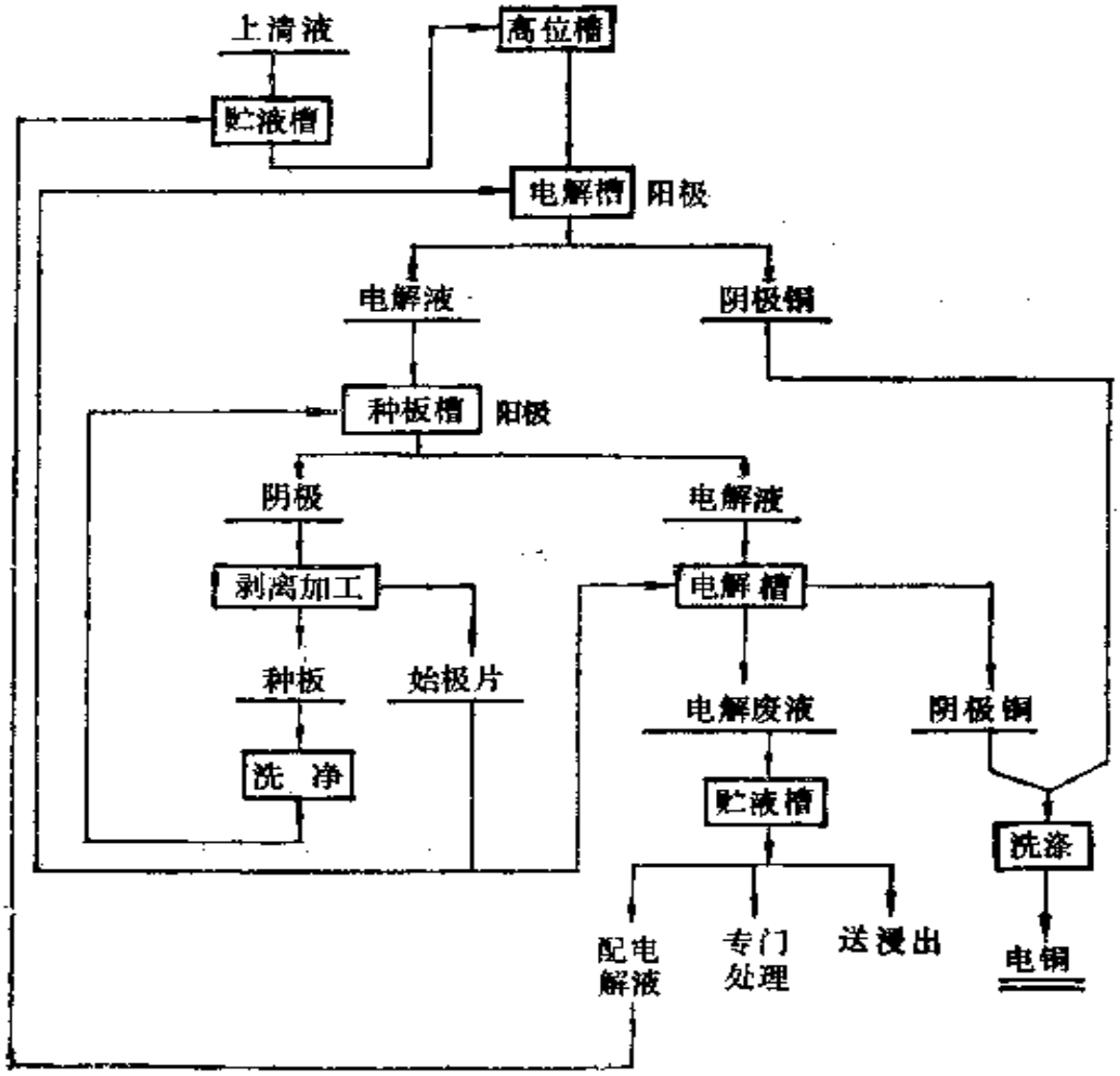


图 8.7 铜电积的基本工艺流程

8.3.2.1 电极反应

电解液为经过净化后的铜的浓溶液，电解槽可用下列电化系统表示：Cu（纯）$|H_2O$，H_2SO_4，$CuSO_4|Pb$。电解液中含Cu^{++}、SO_4^{2-}、H^+、OH^-及某些杂质离子，电积时的电极反应为：

阳极反应：$Pb-2e=Pb^{++}$ $\varepsilon^\circ=-0.126$伏

$$SO_4^{2-} - 2e = SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \quad \varepsilon^\circ = +2.42\text{伏}$$

$$2OH^- - 2e = H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad \varepsilon^\circ = +0.401\text{伏}$$

阴极反应：$Cu^{2+} + 2e = Cu$ $\quad \varepsilon^\circ = +0.337$伏

$2H^+ + 2e = H_2$ $\quad \varepsilon^\circ = 0.00$伏

通常采用铅银合金（1%银）或铅锑合金（5～7%锑）或铅银锑合金（1%银、5～7%锑）作阳极，从标准电位可知，电积开始时是阳极铅溶解，当铅离子浓度在阳极表面达到$K_{s(PbSO_4)}$时，在阳极表面生成多孔难溶的硫酸铅薄膜，减少了阳极的有效面积，使阳极电流密度增大，使二价铅离子进一步氧化为四价，四价铅硫酸盐水解生成PbO_2膜，使阳极钝化，使铅阳极成为不溶阳极。过氧化铅膜有很高的导电性，放电作用可在其表面继续进行。

过氧化铅膜形成后，OH^-离子和SO_4^{2-}离子哪一种在阳极先放电呢？可计算其各自的析出电位。若电解液中Cu^{2+}浓度为0.5克离子·升$^{-1}$，硫酸浓度150克·升$^{-1}$，电流密度为100安·米$^{-2}$，$t=50$℃，则：

对OH^-离子而言，$\varepsilon^\circ_{OH^-/O_2} = +0.401$伏，其在$PbO_2$上的超电位可近似地取其在石墨上的超电位$\eta = 0.896$伏，$t=50$℃时的$K_W = 5.5\times10^{-14}$，$C_{H^+} = \frac{150}{98}\times 2 = 3.06$克离子·升$^{-1}$，$C_{OH^-} = \frac{K_W}{C_{H^+}} = \frac{5.5\times10^{-14}}{3.06} = 1.80\times10^{-14}$克离子·升$^{-1}$

$$a_{OH^-} = r\cdot C_{OH^-} = 0.75\times1.8\times10^{-14}$$
$$= 1.35\times10^{-14}\text{克离子·升}^{-1}$$

$$\varepsilon_{析} = 0.401 - 2.303\frac{8.314\times323}{2\times96500}\lg 1.35\times10^{-14}$$

$$+0.896$$

$$=0.401-0.0321\lg 1.35\times10^{-14}+0.896$$
$$=0.401+0.444+0.896$$
$$=1.741\text{伏}$$

对SO_4^{2-}离子而言：$C_{SO_4^{2-}}=\frac{150}{98}=1.53$克离子·升$^{-1}$

$$a_{SO_4^{2-}}=r\cdot C_{SO_4^{2-}}=0.13\times1.53$$
$$=0.199\text{克离子·升}^{-1}$$

$$\varepsilon_{析}=2.42-2.303\frac{8.314\times323}{2\times96500}\lg0.199$$
$$+0.896$$
$$=2.42+0.022+0.896=3.338\text{伏}$$

因此，在阳极是OH^-离子被氧化而析氧，SO_4^{2-}离子不被氧化，随着OH^-离子被氧化，液中H^+离子会增大，使硫酸得到再生。采用铅阳极有利于氧的析出。

阴极反应的析出电位计算如下：

对Cu^{2+}而言：$a_{Cu^{2+}}=r\cdot C_{Cu^{2+}}=0.0624\times0.5=0.0312$克离子·升$^{-1}$

$\varepsilon^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu}=+0.337$伏，纯铜板作阴极超电位可忽略

$$\varepsilon_{析}=0.337+0.0321\lg0.0312-0$$
$$=0.34-0.048=0.289\text{伏}$$

对H^+离子而言：$C_{H^+}=3.06$克离子·升$^{-1}$

$$a_{H^+}=rC_{H^+}=0.142\times3.06=0.435\text{克离子·升}^{-1}$$

氢在铜阴极上的超电位为0.584伏

$$\varepsilon_{析}=0+0.0321\lg0.435-0.584$$
$$=-0.596\text{伏}$$

因此，在阴极只析铜而不析氢，在理论上只有当铜离子的浓度降至十万分之一克离子·升$^{-1}$以下时，阳极才能析氢。

此外，电解液中的Fe^{3+}可在阴极被还原为Fe^{2+}，还可与析出的金属铜作用，使铜反溶：

$$Fe^{3+}-e=Fe^{2+}$$

$$2Fe^{3+}+Cu=2Fe^{2+}+Cu^{2+}$$

因此，溶液含Fe^{3+}不利于电积过程的进行；浸出液中Fe^{3+}浓度高时应于电积前将其除去。

综合阳极和阴极的电极反应，电积铜的总反应为：

$$CuSO_4+H_2O=Cu+H_2SO_4+\frac{1}{2}O_2\uparrow$$

随着电积过程的进行，铜不断在阴极沉积，在阳极不断析出氧气，电解液中的铜含量不断下降，硫酸浓度不断增加。阴极上沉积一公斤铜，阳极上可析出0.25公斤氧气，液中可增加1.5公斤硫酸。

8.3.2.2 影响电积的因素

1．电解液组成：电解液的导电性与温度及化学组成有关，温度升高时，其导电率升高。电解液的化学组成对导电性的影响

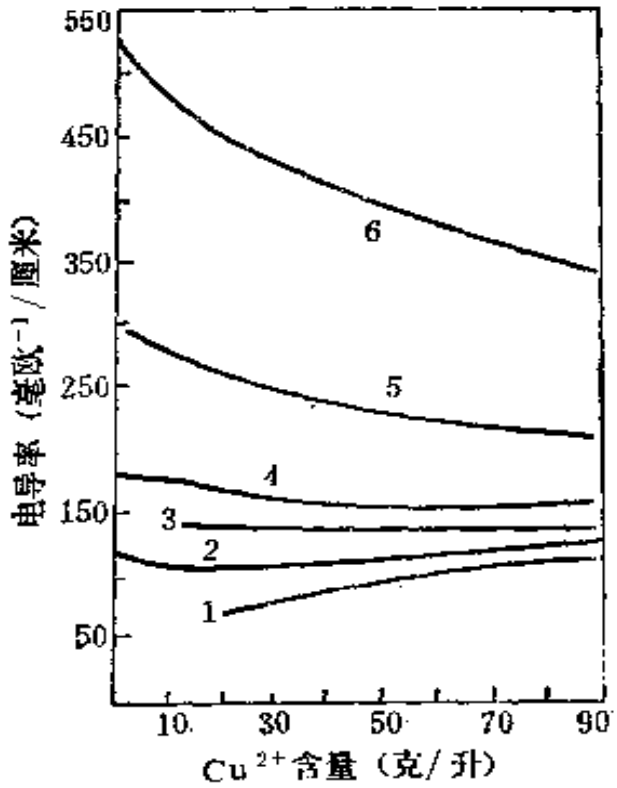


图 8.8 硫酸和硫酸铜的浓度配比对电解液电导率的影响

硫酸含量（克/升）：1—12.5；2—25；3—34；4—40；5—65；6—

较复杂，在铜电积的通常浓度范围内，硫酸和硫酸铜的浓度配比对电解液电导率的影响如图8.8所示，从图中曲线可知：1）电解液的导电率随硫酸浓度的增大而增大，但当硫酸浓度大于400克·升$^{-1}$时，导电率下降(图中未示出)；2）在硫酸液中的硫酸铜浓度大于40克·升$^{-1}$时，其导电率随铜离子浓度的增大而下降，且酸度愈高，下降愈快。当酸度小于25克·升$^{-1}$时，加入少量铜离子(小于10克·升$^{-1}$)会稍微降低其导电率，但铜离子浓度继续增大时，导电率上升；3）酸度为20～40克·升$^{-1}$时为过渡区，铜离子浓度对导电率的影响不显著。随电积过程的进行，电解液组成由低酸高铜变为高酸低铜，故其导电率将逐槽增高，而槽压将逐槽降低。因此，生产中应选择适宜的电解液组成，以使各槽均有较好的导电率。为了降低电解液电阻，适当提高电解液的初始酸度是有利的，但硫酸铜的溶解度随酸度的提高而下降(表8.7)。电解液的初始酸度以25～40克·升$^{-1}$为宜，此时铜离子浓度对导电率的影响不大。某厂电解液酸度由20克·升$^{-1}$增至35克·升$^{-1}$，1～9槽各槽的槽电压相应降低0.2～0.12伏（即降低10～7%），因此，适当增加电解液的初始酸度是合理的。我国几个厂的初始电解液成分列于表8.8中。

表 8.7　25°C时硫酸浓度对硫酸铜溶解度的影响

硫酸浓度(克·升$^{-1}$)	0	5	10	20	40	60	90	100	150	180
饱和时铜浓度(克·升$^{-1}$)	89.54	88.82	87.61	83.93	78.74	74.82	69.61	67.33	58.51	52.22

表 8.8　我国某些厂的初始电解液主要成分

№	电流密度(安·米$^{-2}$)	铜含量(克·升$^{-1}$)	硫酸浓度(克·升$^{-1}$)
1	100～150	60～80	10～20
2	120～160	90～94	23～25
3	100～150	51	
4	100～150	60～80	20～30

电解液中的杂质可据其电位分为三类：电位比铜负的、电位与铜相近的及电位比铜正的杂质。锌、铁、镍等的电位比铜负，在铜电积条件下，它们在阴极较难还原析出，但它们对电解液的电阻有影响，锌的影响列于表8.9中。

表 8.9 40°C时硫酸锌含量对溶液电阻率的影响

硫酸浓度（克·升$^{-1}$）	锌浓度（克·升$^{-1}$）	溶液电阻率（欧姆·厘米^2）
100	40	2.88
100	60	3.14
100	80	3.47

同样可计算出55℃时在硫酸浓度为150克·升$^{-1}$溶液中每增加1克·升$^{-1}$镍或铁后，溶液的电阻率分别增加0.776%和0.878%。溶液中的铁除影响电阻率外，还在阴极和阳极进行还原和氧化，增加电流消耗，且可使阴极铜反溶。因此，应尽量降低电解液中铁离子浓度，一般控制含铁量小于5克·升$^{-1}$。

砷、锑、铋的电位与铜相近，当电解液中铜离子浓度较低而电流密度较高时，它们可与铜一起在阴极析出，降低电铜质量。砷、锑的硫酸盐可水解为亚砷酸和亚锑酸，电积时可部分氧化为砷酸和锑酸：

$$As_2(SO_4)_3+6H_2O\rightleftharpoons 2H_3AsO_3+3H_2SO_4$$

$$Sb_2(SO_4)_3+6H_2O\rightleftharpoons 2H_3SbO_3+3H_2SO_4$$

$$H_3AsO_3+H_2O=H_3AsO_4+2H^+$$

$$H_3SbO_3+H_2O=H_3SbO_4+2H^+$$

因此，砷、锑主要呈AsO_3^{3-}、AsO_4^{3-}、SbO_3^{3-}、SbO_4^{3-}的形态存在于电解液中。不同价态的砷锑化合物可生成溶解度很小的化合物（$As_2O_3\cdot Sb_2O_5$和$Sb_2O_3\cdot As_2O_5$），这些化合物为粒度极细的絮状物，不易沉降，并可吸附其他化合物，飘浮于电解液中，易机械地粘附于阴极上，可降低电铜质量，还可在管道中结垢，堵塞管道。当电解液中含有足量的砷时，三价铋可与其生成

砷酸铋沉淀，粘附于阴极降低电铜质量。为减少这类杂质的危害，有的厂将电解液温度升至60～65℃，初酸浓度增至50～60克·升$^{-1}$，取得较明显效果。

某厂发现氧化硅含量超过0.5克·升$^{-1}$时，阴极部分表面出现一层粘糊状物质，电铜出现深浅不同的凹坑，结构粗糙、松软，质量明显下降。但有的厂发现氧化硅含量在0.2～0.3克·升$^{-1}$范围时，阴极不仅不出现粘糊物，且可使阴极铜表面致密光滑。

电解液中的钙、镁离子一般未见有不良影响，有时在低温（45℃）低酸（硫酸小于10克·升$^{-1}$）时，电极表面出现一层灰色粘结物，它含镁、铜、铁、钙和硅等，可妨碍电积的正常进行。当电解液中含钨、钼时，电铜中也将含少量钨钼。

一些电位较铜正的金属（如金、银等），硫酸浸出时主要留于渣中，电解液中的含量极微，对铜电积的影响较小。

2．电解液温度：电解液的导电率随其温度的升高而增大（图8.9），且硫酸铜的溶解度随溶液温度的升高而增大。因此，在较高的温度下进行电积可允许电解液中含有较高浓度的铜和酸，且可降低槽电压。但温度过高会使酸雾增多，恶化劳动条

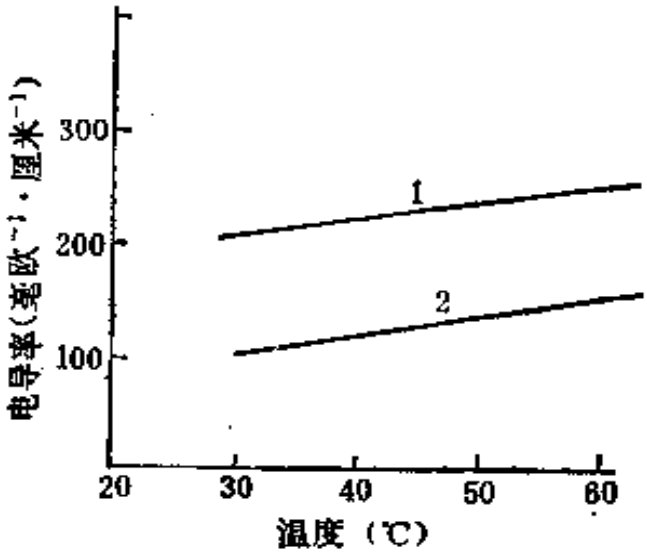


图 8.9 温度对电解液电导率的影响

1—H_2SO_4 65克/升，Cu^{2+} 50克/升；

2—H_2SO_4 50克/升，Cu^{2+} 90克/升

件，且可加速阴极铜的反溶，降低电流效率。电解液的进槽温度一般控制在30～40℃。

3．电解液循环速度：电积时电解液循环流动可以减少浓差极化，其循环速度与电流密度和废电解液的铜浓度有关。若电流密度高而循环速度过小，将增加浓差极化现象，反之，若电流密度小而循环速度过大，则将增加废电解液中的铜含量，降低铜的实收率。据某厂试验，电解液的循环速度与其他技术条件的关系大致如表8.10所示。

表 8.10　电解液循环速度与其他技术条件的关系

电积技术条件			废电解液中铜含量的最低容许值（克·升$^{-1}$）
电流密度（安/米^2）	温度（℃）	循环速度（升·分$^{-1}$）	
100	≥45	<5.4	10～11
125	≥50	<6.8	11～11.5
150	≥55	<8.1	11.5～12
175	≥58	<9.1	12～13
200	≥62	<11.0	13～14

4．电流密度：单位电极有效面积上通过的电流强度称为电流密度（D_i）：

$$D_i = \frac{I}{F} \quad （安培/米^2）$$

式中　I——通过电解槽的电流强度（安培）；

F——每个电解槽内的阴极总面积

F＝每槽内的阴极块数×阴极板长度×宽度×2。

提高电流密度可以提高设备产能，缩短电积时间，相应减少电铜反溶损失，提高了电流效率。但电流密度过高，会增加浓差极化，槽压增加，增加电能消耗，且使电铜质量变坏。因此，提高电流密度的同时，应采取相应措施提高电解液的循环速度和铜含量。电积时的电流密度一般为150安·米$^{-2}$。实践表明，当电流密度增至180安·米$^{-2}$以上时，电铜结晶颗粒变粗，长粒子现象也较

显著。此外，悬浮物的含量愈高，所能允许的电流密度愈低，若强行提高电流密度则将降低电铜质量（粗糙、杂质及水分含量高）。

5．极间距离：同名电极之间的距离称为极间距。适当减小极间距可增加电解槽内的电极数，提高设备产能，可降低槽电压。但是极间距太小时将增加极间短路现象，并增加工人的劳动强度和降低电流效率。实践中极间距一般为80～100毫米。

6．添加剂：为使阴极铜生长均匀，结构致密，表面平整光滑，电解液中需加入少量的胶状物质或表面活性物质，以使阴极铜少长粒子。铜电积时常用的添加剂为动物胶（明胶、牛胶）和硫脲，它们可能被吸附于阴极表面生成一层胶状薄膜，对铜离子的生长起抑制作用，从而使电铜结构致密并减少尖端放电。由于电解液中含少量硅酸，有的厂认为它可在一定程度上代替动物胶。因此，近年来多数厂铜电积时不再加牛胶，只添加硫脲。硫脲用量约为20～25克/吨铜。

8.3.2.3　电积设备：

1．电源：工业上曾用过直流发电机组和水银整流器作为直流电源，近十几年来已逐渐被硅整流器所代替。硅整流器的特点是整流效率高（达97%以上），但当直流电压小于60伏时，整流效率将急剧下降。因此，生产上不宜采用低于60伏的电压。

2．电解槽：电解槽是电解生产的主体设备，应满足槽与槽间及槽与地面间有很好的绝缘，电解液能顺利流通，耐腐蚀，结构简单，造价低廉等要求。槽体可用木质或混凝土结构。与木质槽相比，钢筋混凝土槽具有不变形、使用期长，不漏电等特点，但易被腐蚀，更换困难，要求采用较可靠的衬里防腐措施。钢筋混凝土槽的壁和底的厚度约为80～100毫米，有时可增至100～120毫米以承受电解液重量。槽底槽壁内外均需先刷沥青，然后衬里。衬里可用铅皮，聚氯乙烯塑料，环氧树脂玻璃钢、辉绿岩板等。铅皮衬里是将3～5毫米厚的含锑3～4%的铅皮（或纯铅皮）平整地衬于槽内，用气焊接缝，其优点是施工简单，可耐较高温度，

但机械性能和绝缘性能较差，易漏液漏电。用3～5毫米厚的软聚氯乙烯衬里得到了普遍应用，具有良好的绝热和电绝缘性能，但机械强度随温度升高而下降，一般使用温度不宜超过60～70℃，且易老化。环氧树脂玻璃钢的性能与聚氯乙烯塑料相似，其缺点是不易发现由于衬里破裂而造成的漏液现象，实践表明，较经济耐用的衬里材料是辉绿岩，可用于衬里或用于捣制电解槽，其绝缘性能好，机械强度大，耐腐蚀，造价低，使用期长，故均优先被选用。

电解槽为上部敞开的长方体槽，宽约1～1.1米，深为1.1～1.2米，长视生产规模而异，约为3～5米。生产量小时不受上述限制，设计时以便于操作为宜。槽底有放液孔，中间嵌有橡皮圈，孔塞一般用耐酸陶瓷或硬铅制成。

电解槽装在经防腐处理的砖柱或钢筋混凝土梁上，并衬以绝缘衬垫，梁柱的宽度和高度视槽体尺寸和房屋高度而定，高度以1～2米为宜以便于清理槽体下的漏液和地面。电解槽安装时应较平，槽间间隙为25毫米，间隙用橡皮或其他绝缘垫嵌入并与上边齐平，再铺沥青油毛毡，最后装瓷砖，槽间电棒装在瓷砖上。

3．电极：铜电积采用不溶阳极，材质为铅银合金（含1%银）、铅锑合金（含5～7%锑）和铅银锑合金（含1%银，5～7%锑）三种。用铅银合金可使表面生成的过氧化铅膜较致密牢固，增加其稳定性。铅银锑合金的硬度较大，可减少阳极的弯曲变形。可用压延法或铸造法加工阳极，压延阳极的强度较大，寿命较长，使用期一般为1.5～2年。废阳极回炉重熔后可加工为新阳极。极板为平板状或花纹状，尺寸相同时，花纹板的表面积较大，故相同电流强度时的电流密度较小，有利于降低氧在阳极上的超电位，重量也较平板阳极轻，但其强度较差。压延阳极由阳极板和导电棒（铜棒）组成，加工时最好将导电棒铸入合金板中。电积过程中阳极板易弯曲变形，应注意检查进行整平。有的厂研究使用铅银钍、铅锡银或表面涂层的钛阳极。

铜电积的阴极为纯铜始极板。生产始极板的种板为铆接有铜

算的3～4毫米厚的紫铜板或不锈钢（1Cr18Ni9Ti）板。用铜种板时须在装槽前涂上隔离层，用不锈钢时则不用隔离层。将种板放入种板槽中电积24小时后取出，从种板上剥下的铜片经滚压拍平、钻孔装上挂耳后即可作始极板用。为使始极板易于剥离、边缘完整，需在种板的三边边缘的1.5～2厘米宽处包上一层绝涂材料，使铜不在边缘析出。实践中可用橡皮包边，耐酸绝缘涂层包边或聚氯乙烯塑料条粘边。始极板边缘应平整、厚度为0.5～1毫米，长度较阳极板长30～40毫米，较阳极宽40～60毫米以防止阴极铜长粒子和凸瘤。阴极板与槽侧壁间应有80～100毫米间隙，下缘与槽底应有150～200毫米间隙，以利于电极液循环和防止极板与槽壁短路。

8.3.2.4　电积操作

1．电路联接：电源装置应紧靠电积车间，电解槽的电路常采用复联法，即电解槽内的全部阳极并联，全部阴极也并联，各个电解槽则串联相接（图8.10）。因此，各个电解槽的电流强度

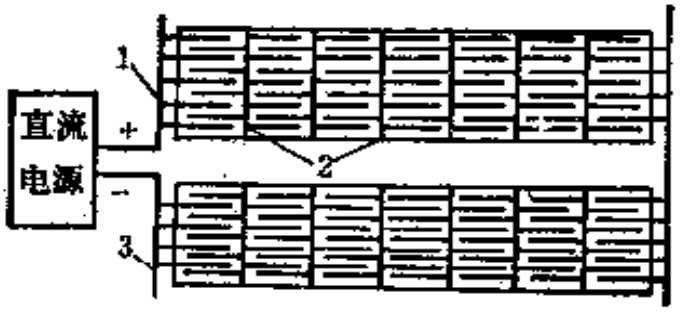


图 8.10　电路复联法联接示意图

1—阳极导电排；2—中间导电排；3—阴极导电排

相等，各阳极与各阴极间的电压相等，电路电流等于槽内各同名电极电流的总和，电路总电压等于各串联电解槽的槽电压之总和。

2．开槽和装槽：首先检查所有电解槽、管道、高位槽等是否漏液，所有设备应带负荷试车运转，检查运转是否正常，准备合格的阳极板和始极板（要求板平、棒直、表面洁净无油污等），然后将电解液充满电解槽，将阳极板和始极板装入槽内，要求阳

极和阴极平行对正，极距均匀，防止极板接触短路，接通电源进行电积。

3．电解液循环：电积时电解液须循环流通，循环可分单级式和多级式两种。多级式循环是电解液从高位槽流出，流经各电解槽，当铜含量降至允许含量时流入电解废液贮槽（图8.11）。单级式循环是电解液流经一电解槽后即流入汇流管（沟或槽），再返回贮液槽，这种方式流量不需严格控制，但操作繁杂，生产中使用少。

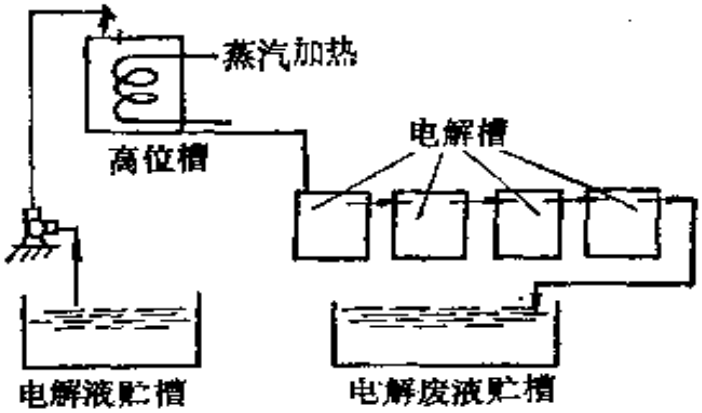


图 8.11　电解液多级式循环系统图

相邻电解槽间的电解液流动可用“上进下出”或“下进上出”的方式（图8.12），现厂多数采用“上进下出”的流动方式。

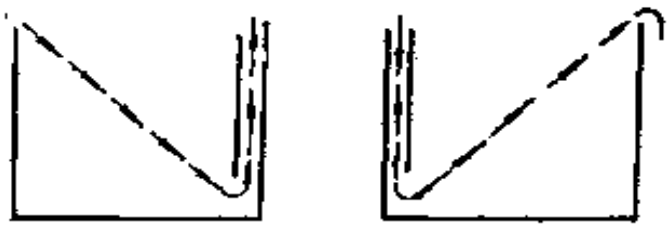


图 8.12　电解槽内电解液流动方式

4．槽面管理：槽面管理包括下列内容：1）测量槽电压，检查所有接触点是否洁净，接触是否良好；2）防止短路，若槽电压过低，导电棒发热，液面冒大泡，均说明有短路现象，应及时查明原因进行处理；3）定期化验分析尾槽电解液的铜含量，

及时调节给液量，以保证尾槽电解液中的铜含量维持在规定值内；4）检查阴极铜的表面状况，若有暗红色铜粉出现，须查明原因，采取适当措施消除（如调节给液量和电流密度等）；5）保持导电排和槽间绝缘瓷砖干燥清洁，防止电解槽和管道漏液与堵塞；6）与配电间密切配合，以保持电流稳定；7）按时将配好的添加剂溶液加入到各电解槽中；8）按时添加起泡剂（皂角或茶枯饼），以保持槽面的浮盖泡沫层。

5．出槽：到出槽周期（一般为5～7天）后将阴极铜从电解槽中取出，在洗铜槽中洗去带出的电解液和硫酸铜结晶，过磅入库。出槽可在不停电的条件下进行。出槽时应仔细观察每块阴极铜的表面状态，如发现厚薄不均，局部长粒子，表面暗红发黑，松软变脆等均应采取相应措施进行纠正，如对正阴阳极板，使阴阳极平直，调整电解液组成和添加剂的加入量等。

6．绝缘与防腐：为了消除和减少对地的漏电损失，应尽可能采用塑料制作输液管道和电解槽衬里，同时可在电解液循环系统中安装断流装置，并应保持电解车间内的干燥和清洁，以减少设备漏电。某厂的翻斗断流装置（图8.13）装在电解废液进入地下贮液槽（内衬3毫米厚的铅板）的入口处，由于翻斗的来回翻转和贮液槽的分流间断出液而达到断流目的。翻斗断流器用硬聚氯乙烯板制成，结构简单，不需动力，经济实用。

电积作业在敞开电解槽中进行，由于电解液的蒸发和阳极析

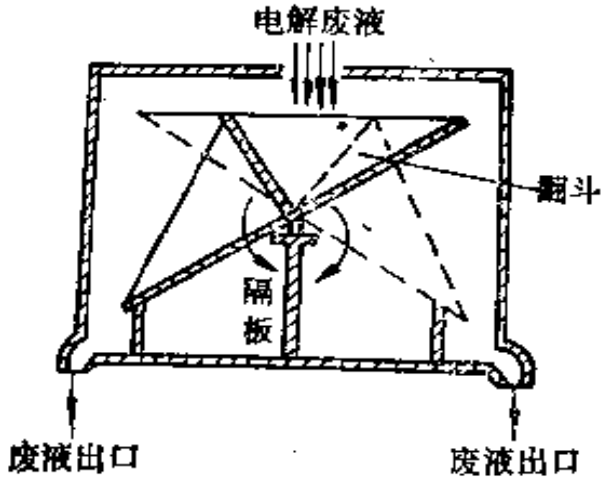


图 8.13　翻斗断流器

氧，必然产生酸雾，电积时需将茶枯饼，皂角或洗衣粉之类的起泡剂加入电解槽内，以形成大量泡沫浮盖于电解液表面，减少车间空气中的酸雾含量。据测定，加入茶枯饼后酸雾将减少90%左右，效果相当显著。采用皂角或茶枯饼时应先将其打碎，装入袋中用热水浸泡，所得溶液可直接加入电解槽中。皂角或茶枯饼的用量约4～5公斤/吨铜。

电解车间的地面应进行防腐处理，一般均在水泥地面上再铺沥青砂浆，其防腐效果较好。

7．电解废液的处理：铜电积后排出的溶液含铜约12克·升$^{-1}$，在通常条件下继续电积时难以获得致密电铜，一般将电积后排出的溶液称为电解废液，除将其返回浸出系统，反萃系统和作电解配液外，大部分需进行专门处理以回收铜和其他有用组分（如钴、镍、锌、镉等）。

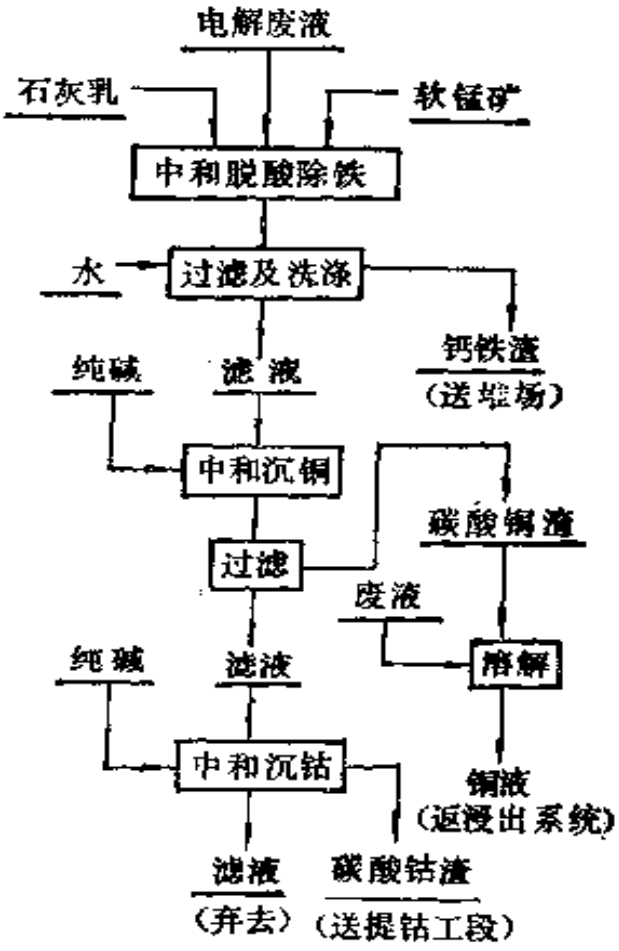


图 8.14　分步中和法处理铜-钴废液工艺流程

目前国内主要采用分步中和法、电解脱铜法、脂肪酸萃取法和生产硫酸盐等方法处理电解废液，这些方法各有特点及适用范围，最经济的方法是全部返回浸出作业或反萃作业以得到供电积用的铜溶液。

某厂用分步中和法处理钴铜电解废液的工艺流程如图8.14所示。

电解脱铜法的原理与铜电积相同，但槽电压较高，电流效率较低，电能消耗大，只产出海绵铜，且随液中铜含量的降低，当液中含较多量的砷时，砷离子和氢离子可与铜一起在阴极析出（呈AsH_3气体形态），对人体危害极大。因此，电解脱铜法处理含砷高的电解废液时，宜在通风良好的单独房间内进行，并应张贴氯化汞试纸进行检测。当AsH_3气体含量少时，试纸变黄色；当AsH_3气体含量高时，试纸变红棕色。处理电解废液的其他方法可参阅前述的有关章节。

9 钨矿物原料的化学选矿

9.1 概述

钨在地壳中的含量较少，其重量百分数为$1\times10^{-4}\%$，目前已知的天然钨矿物约20种，其中大部分是钨酸盐，但只有黑钨和白钨两种矿物具有工业价值。处理钨矿石时，因黑钨密度大而用重选法富集，白钨因其可浮性较好而用浮选法富集。除钨外，钨矿石中常伴生有锡石、辉铋矿、泡铋矿及铜、铅、锌、钼、铁的硫化矿等有用矿物，脉石矿物以石英为主。因此，处理钨矿石时常采用联合流程，流程中除包括常用的重选、磁选、浮选、浮游-重选和电选等物理选矿方法外，还包括化学选矿法，以保证钨精矿质量和综合回收伴生的有用组分。

进入选厂的钨矿石中除含原生矿泥外，因钨矿物性脆，在破碎、运输等过程中不可避免地会产生相当数量的次生细泥，常用的物理选矿法回收钨细泥的效率较低，有时虽采用较复杂的流程也难以使细泥产品达到钨精矿质量标准而呈低品位钨精矿，富尾矿或中矿的形式产出。同时，钨矿石选矿加工过程中还产出相当数量的难选中间产品（如钨锡中矿、含钨铁砂、混合硫化矿等）。为了回收这些产品中的钨和综合回收其他有用组分，也需采用物理选矿和化学选矿的联合流程。

9.2 钨粗精矿除杂

根据钨精矿质量标准，钨精矿中除三氧化钨含量一般应大于65%外，其他有害杂质的含量也应低于相应的标准，特级钨精矿的质量要求还要高。对粗粒钨精矿而言，一般用物理选矿方法可保证其中三氧化钨的含量达到质量标准，但精矿中的某些有害杂质（如Sn、Cu、As、P、Mo、S等）的含量常超过标准值。生

产中除用较经济的物理选矿法反复精选以降低精矿中的有害杂质含量外，有时还需采用化选的方法除去精矿中的有害杂质，以提高钨精矿质量等级和综合利用所含的某些有用组分。

钨矿石中的锡常呈锡石形态存在。它呈单体存在时可用强磁选和电选的方法使其分别与黑钨矿及白钨矿分离。实践中物理选矿法所得的钨精矿含锡量过高，究其原因可能是锡石表面不同程度地被铁氧化物所污染、锡石与钨矿物紧密共生而未单体解离、锡石本身铁质含量高而具磁性或被机械夹带而进入钨精矿中。若锡石表面被铁磁性物质污染，可采用酸洗-磁选的方法进行钨锡分离。若因其他原因含锡过高，则酸洗-磁选的方法降锡的效果差，甚至会降低钨的回收率。高温还原焙烧（1100℃）虽可使锡石挥发，但此时黑钨矿也剧烈离解，所以一般用酸洗-磁选法或高温还原焙烧法难于达到降锡的目的。

锡石较难被直接氯化，但在还原剂存在的条件下，锡及其氧化物(硫化物)易被氯化，生成易挥发的氯化亚锡。生产中常用固体氯化剂对超锡的钨粗精矿进行氯化焙烧，使锡挥发以达到降锡的目的。过程的主要反应为：

$$SnO_2 + CaCl_2 + C \xrightarrow{850℃} SnCl_2\uparrow + CaO + CO\uparrow$$

$$2FeWO_4 + 2CaO + \frac{1}{2}O_2 = 2CaWO_4 + Fe_2O_3$$

$$6FeWO_4 + 6CaCl_2 + 1\frac{1}{2}O_2 = 6CaWO_4 + 4FeCl_3 + Fe_2O_3$$

$$SnO_2 + 2NH_4Cl + 3C + O_2 \xrightarrow{830℃} SnCl_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + 3CO + H_2O$$

常用的固体氯化剂中，氯化钠会使钨矿物转变为水溶性的钨酸钠，氯化钙的运输较困难和会增加钨精矿中的钙含量。因此，钨粗精矿氯化焙烧除锡时常用的氯化剂为腐蚀性小且易回收的氯化铵、氯化铁等。为了保证氯化反应在还原气氛中进行，配料时须加入一定数量的木炭粉或锯木屑。焙烧时氯化铵的加入量视钨精

矿中锡含量的不同而异。氯化焙烧温度为850℃左右，过程可在反射炉或回转窑中进行。为了提高脱锡效率，氯化焙烧2～4小时后可再翻料一次，保温一段时间以进行氧化焙烧，脱锡率可达90%以上，钨精矿中的锡含量可降至0.2%以下。某矿钨粗精矿氯化焙烧降锡时的配料比列于表9.1中。

表 9.1 某矿钨粗精矿氯化焙烧除锡的配料比

锡含量 (%)	木屑用量 (千克)	NH_4Cl (千克)	矿量 (千克)	还原焙烧时间 (小时)	氧化焙烧时间 (小时)
1～2	10～20	12	175	2	2
3	10～20	20	175	3	3
4	10～20	24	175	4	4
5	10～20	28	175	4	4

砷在钨矿石中主要呈毒砂（FeAsS）、雄黄（AsS）、雌黄（As_2S_3）、白砒石（As_2O_3）和各种砷酸盐的形态存在。生产中常用枱浮和浮选的方法脱除大部分硫化砷，但因夹杂、连生及含有少量氧化砷等原因，钨精矿中的砷含量常超标。钨粗精矿精选时常用弱氧化焙烧或还原焙烧的方法脱砷。焙烧前配料时据原料中的砷含量高低加入为原料重量的2～6%的木炭粉或煤粉，在700～800℃的温度下焙烧2～4小时，焙烧脱砷在反射炉或回转窑中进行。若加木炭粉达不到脱砷要求时可加入少量的硫黄。过程的主要反应为：

$$2FeAsS+6O_2+C=As_2O_3+Fe_2O_3+2SO_2+CO_2$$

$$2As_2S_3+10O_2+C=2As_2O_3+6SO_2+CO_2$$

$$Fe_3(AsO_4)_2+C=As_2O_3+3FeO+CO_2$$

$$CaO\cdot As_2O_5+C=As_2O_3+CaO+CO_2$$

砷的低价氧化物（As_2O_3）为易挥发物，500℃时的蒸气压可达98066.5帕（1大气压）。高价砷氧化物（As_2O_5）的挥发温度大于1000℃，较难挥发。部分低价砷氧化物在氧化剂及接触剂（SiO_2、Fe_2O_3等）的作用下易氧化为不挥发的高价砷氧化物。提

高温度和增大空气过剩量可促进高价砷氧化物的生成。高价砷氧化物可与某些碱性氧化物生成稳定的砷酸盐：

$$As_2O_3 + SiO_2 + O_2 = As_2O_5 + SiO_2$$

$$FeO(CaO) + As_2O_5 = FeO \cdot As_2O_5(或CaO \cdot As_2O_5)$$

因此，用焙烧法脱砷宜在弱氧化气氛或还原气氛中进行，此时可使砷呈低价砷氧化物挥发，并可使高价砷氧化物（氧化物或砷酸盐）还原为低价砷氧化物，从而可提高脱砷率。

磷在钨精矿中常呈磷酸盐（磷灰石、磷钇矿等）形态存在。若呈磷灰石存在，可采用稀盐酸浸出的方法除磷。如某厂采用1:3～5的稀盐酸作浸出剂，粗粒钨精矿用渗浸法，粉状细粒钨精矿用搅浸法，可使钨精矿中的杂质磷含量降至0.05%以下。若磷呈磷钇矿、独居石等形态存在，用稀盐酸浸出无法达到降磷目的。如某厂钨精矿中的磷长期超标，无法用稀盐酸降磷，后查明磷呈磷钇矿形态存在，该厂采用浮磷抑钨的方法（用甲苯砷酸和油酸混合捕收剂，草酸作抑制剂、碳酸钠作调整剂）达到了降磷目的，并综合回收了磷钇矿精矿。

钨粗精矿中的钼常呈辉钼矿和钼氧化物(钼酸钙、钼华等)形态存在。若钼呈辉钼矿形态存在，可用次氯酸钠溶液浸出法除钼，浸出宜在低于40℃的温度下进行，此时铁、铜硫化物的氧化速度比辉钼矿小，具有较高的选择性。若钼呈氧化矿物形态存在，欲降低钨精矿中的钼含量则相当困难，目前尚无经济有效的方法，一般可用酸浸或碱浸的方法处理。如用20～30%的盐酸在加热条件下可使全部钼酸盐转变为易溶于盐酸的钼酸，钙、部分铜及部分钨也转入溶液中，钨的酸溶量随盐酸浓度和温度的增加而增加。

钨粗精矿中的铜若呈硫化物形态存在，可用浮选或枱浮的方法将其除去。

采用上述方法除去某一杂质时，皆可伴随除去相当部分的其他杂质。如氯化焙烧降锡或还原焙烧除砷时均可除去相当量的硫。酸浸法除钼，磷时，可除去相当量的钙、铋、铜等杂质，有

时可从酸浸液中综合回收铋。用次氯酸钠溶液除钼时，可除去部分铜、砷硫化物等。

钨精矿中其他杂质超标的情况较少见，一般采用物理选矿法多次精选和采用上述化学处理的方法除杂，可使钨精矿中的有害杂质含量降至标准规定值以下。

9.3 低品位钨矿物原料的化学处理

钨选厂除产出合格钨精矿外，一般均产出钨含量达不到质量标准的低品位钨精矿，其中钨含量较低（含WO_3为5～30%）、其他杂质（如Si、As、P、Mo、Sn等）的含量较高。属于这类产品的主要有低品位钨细泥精矿、钨锡中矿、含钨铁砂及其他难选的含钨中间产品。此类产品除不得已掺和一部分出厂外，一般是用化选方法处理，使钨呈钨酸钠，合成白钨、仲钨酸铵、钨酸或三氧化钨的形态出售，并可从浸出渣中综合回收其他有用组分。

低品位钨矿物原料化学处理的原则流程如图9.1所示。处理过程可分为原料准备、矿物分解、浸出液净化和生产化学精矿等作业。

9.3.1 原料准备

合成白钨的质量标准与钨矿物精矿相同，仲钨酸铵、钨酸和三氧化钨主要用于生产硬质合金和金属钨，为了保证化学精矿的质量，原料中的杂质含量应低于一定值，如砷不应大于0.3～0.5%，硫不应大于1.3～1.5%。原料中的砷大于1.5%时可用浮选法除去，当0.5%＜As＜1.5%时，可用还原焙烧法除去。硫含量高时可用浮选法或焙烧法将其除去。若用焙烧法除硫砷时，一般采用先除硫后除砷的顺序。其他杂质含量高时也应设法在准备阶段将其降至一定值。

为了提高分解效率，矿物分解前照例应将其磨细，磨细粒度视后续的分解方法和原料特性而定。如苏打烧结法需磨至100～150目以下，直接浸出时须磨至200～300目以下。

9.3.2 矿物分解

工业上分解钨矿物的主要方法为：苏打烧结—水浸法、苏打溶液压煮法、苛性钠溶液浸出法和酸分解法。分解方法的选择主要取决于钨矿物原料特性和现厂的具体条件。

9.3.2.1 苏打烧结-水浸法

它是常用的分解钨矿物原料的方法之一，适于处理含少量石英的低品位黑钨原料，如钨细泥、含钨铁砂、钨锡中矿等，也可

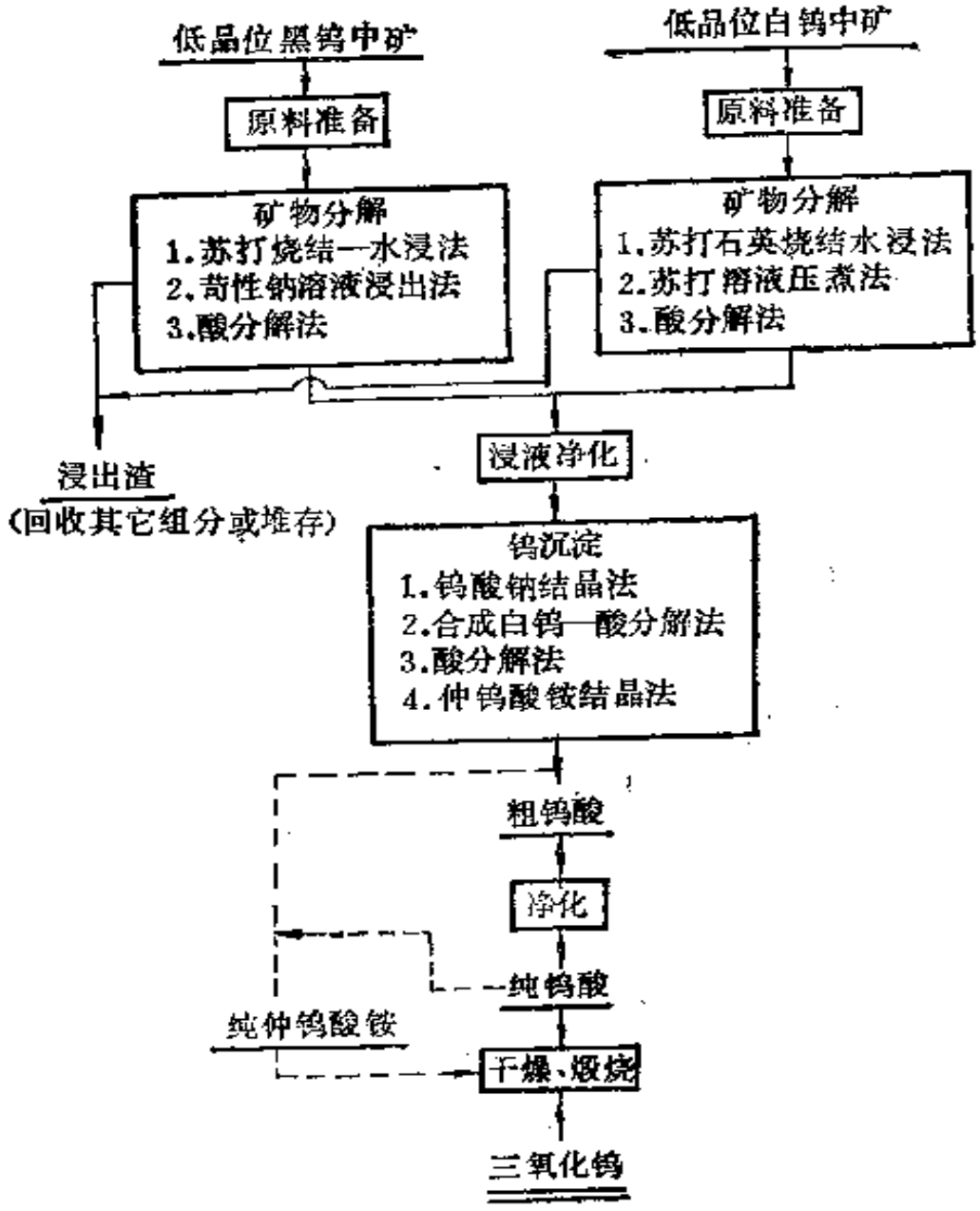


图 9.1 低品位钨矿物原料化学处理原则流程图

用于处理含少量石英的低品位白钨原料。烧结时使不溶于水的黑钨矿和白钨矿与苏打作用生成水溶性的钨酸钠，水浸烧结块使钨转入溶液中，固液分离即可除去不溶杂质。黑钨原料的烧结温度约700～850℃，白钨原料约860℃。炉料间的主要反应为：

$$FeWO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{4}O_2 =$$

$$Na_2WO_4 + \frac{1}{2}Fe_2O_3 + CO_2\uparrow$$

$$MnWO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{4}O_2 =$$

$$Na_2WO_4 + \frac{1}{2}Mn_2O_3 + CO_2\uparrow$$

$$MnWO_4 + Na_2CO_3 + \frac{1}{6}O_2 =$$

$$Na_2WO_4 + \frac{1}{3}Mn_3O_4 + CO_2\uparrow$$

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + Na_2WO_4 + CO_2\uparrow$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + 3CaCO_3$$

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 4\frac{1}{2}O_2 =$$

$$Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow$$

$$As_2S_3 + 6Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Na_3AsO_4 + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow$$

在800～900℃温度条件下，锡石与苏打仅生成少量的锡酸钠，且反应速度慢，可认为不发生作用。因此，锡石留在水浸渣中，可从中回收锡石。

原料含有的硫砷尚有少量被氧化为二氧化硫和低价砷氧化物而挥发。

当苏打过量时，反应生成的氧化铁可与苏打作用生成亚铁酸钠：

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2 \uparrow$$

原料中含有较多量的钙化合物和足量的氧化硅时，烧结时可生成难溶于水的硅酸钙，可降低水浸时钙的有害影响。

上述反应中生成的钠盐在水浸时皆转入溶液中，亚铁酸钠则发生水解：

$$2NaFeO_2 + 2H_2O = Fe_2O_3 \cdot H_2O + 2NaOH$$

烧结块中的Fe_2O_3、Mn_3O_4、Mn_2O_3、$CaSiO_3$、SnO_2等留在水浸渣中。

图9.2为某厂处理低品位钨原料的苏打烧结-水浸流程。配料时除加入为三氧化钨理论量的130～150%的苏打外，有时为加速

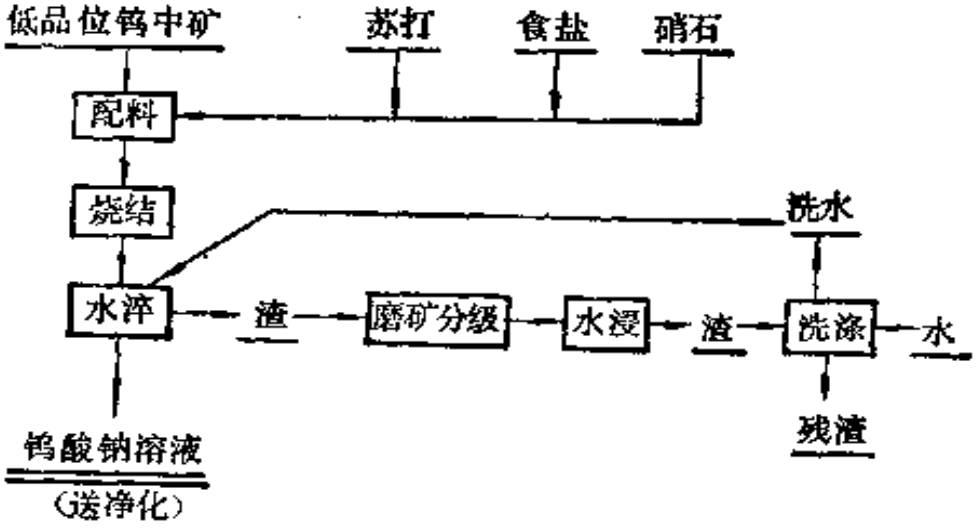


图 9.2　某厂处理低品位钨原料的苏打烧结-水浸流程

铁、锰、硫、砷的氧化还须加入为炉料量3～8%的硝石作氧化剂，食盐作为助熔剂和稀释剂可加速反应速度和降低苏打用量，加入食盐量常为炉料量的2～3%。但当原料中的锡、铋等有回收价值时，应少加或不加食盐以免锡、铋等被氯化挥发而造成损失。原料中的氧化硅含量高时，苏打用量也应相应提高。因此，含硅高

的黑钨矿物原料不宜用苏打烧结-水浸法分解。原料中硫砷含量低时，也可不加氧化剂。

处理白钨原料时需加入适量的石英砂以免生成难溶的钨酸钙，炉料中的CaO/SiO_2比以2.5为宜，反应为：

$$CaWO_4+Na_2CO_3+\frac{1}{2}SiO_2=$$

$$Na_2WO_4+\frac{1}{2}Ca_2SiO_4+CO_2$$

$$CaWO_4+Na_2CO_3+SiO_2=$$
$$Na_2WO_4+CaSiO_3+CO_2$$

根据处理量的大小，烧结作业可在反射炉或回转窑中进行。配料时应混匀，料层不宜太厚，烧结温度一般为750～850℃，温度低反应无法进行，温度过高则使炉料熔化。在750～850℃条件下，烧结块呈疏松体，不熔化，一直保持块状，碱、盐和钨酸盐产生利于反应的液相，可加速反应的进行。苏打烧结钨矿物原料的反应为不可逆反应，故反应时间愈长反应愈完全，一般烧结二小时左右。操作时应经常翻动炉料（反射炉）以使炉料受热均匀和增加空气的捕收量，翻料时应做到前炉翻透后炉翻松。

烧结完后将烧结块耙出，冷却后磨至一定粒度再送去水浸。也可将烧结块直接耙入水淬槽粉碎和浸出，水淬后的粗粒再磨至一定粒度（－200目）后送去水浸。钨酸钠易溶于水（表9.2），当浸出液中三氧化钨含量达160～180克/升（溶液密度为1.18～

表 9.2 钨酸钠在水中的溶解度（%）

项目	温度 (℃)								
	−5	0	5	6	10	20	40	80	100
溶解度	30.6	35.4	41.0	41.8	41.9	42.2	43.8	47.4	49.2
（以无水盐计）	$Na_2WO_4\cdot10H_2O$			$Na_2WO_4\cdot2H_2O$					

1.20克/厘米^3）时可送去净化。浸渣洗涤后废弃或送去回收其他有用组分。水浸液和洗水中三氧化钨含量低于130克/升时返至水淬槽或浸出槽。

9.3.2.2　苛性钠溶液浸出法

采用35～40%浓度的苛性钠溶液在常压加温至110～120℃在加压的条件下浸出磨细的钨矿物原料，可使钨呈钨酸钠转入浸出液中。所得浸液可用两种方法处理：一是直接稀释至密度为1.3克/厘米^{3}后送去净化，二是将其蒸浓至密度为1.45克/厘米^{3}左右析出钨酸钠晶体，结晶母液返至浸出作业，结晶体水溶后送去净化。与苏打烧结-水浸法比较，此法流程简单，投资少，可处理硅含量较高的钨细泥和钨锡中矿等钨矿物原料。

常压下苛性钠溶液浸出白钨矿的反应为可逆反应，应采用苛性钠和硅酸钠的混合溶液作浸出剂才能获得满意的浸出结果。当

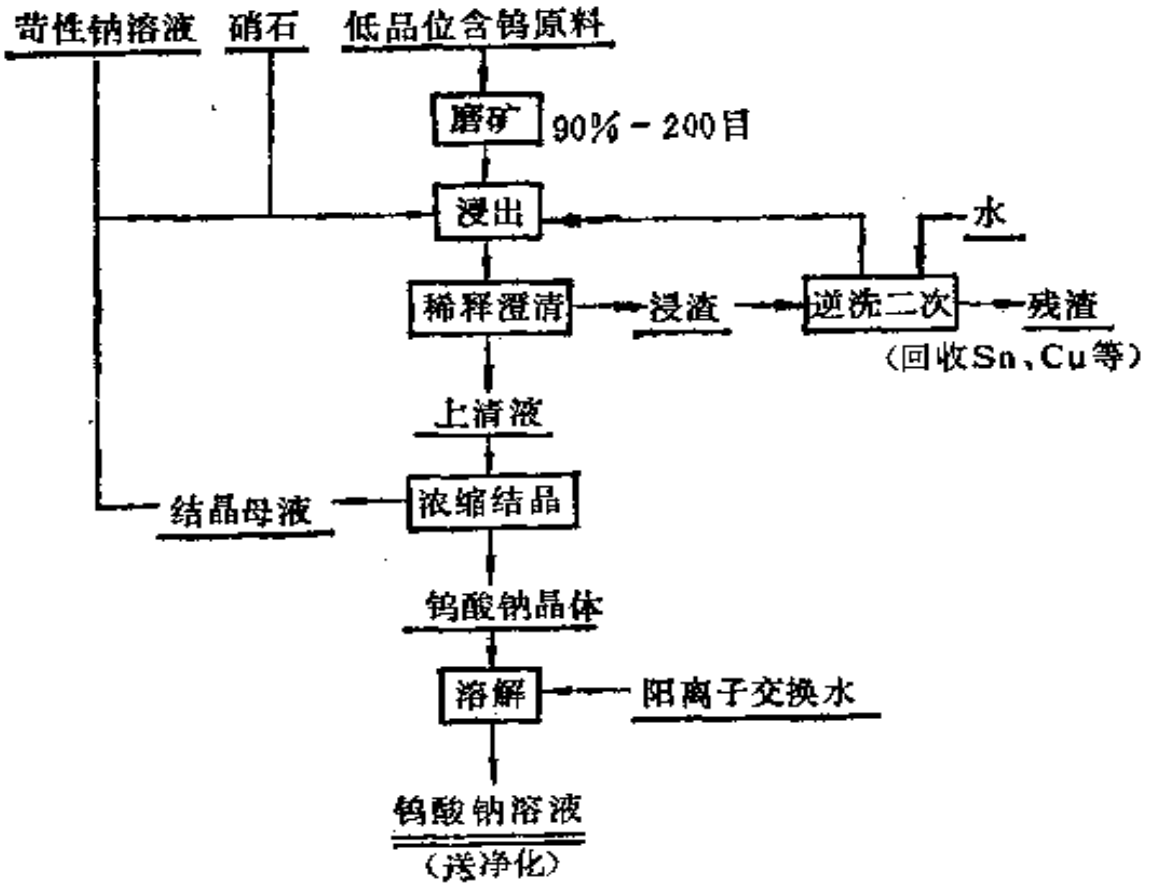


图 9.3　某厂苛性钠溶液浸出含钨原料工艺流程

白钨原料中含有相当量的氧化硅时，可采用单一的苛性钠溶液作浸出剂。因苛性钠与氧化硅反应可生成硅酸钠。

某厂采用苛性钠溶液浸出来自选厂的磨浮溢流、细粒磁选杂砂、磁选收尘粉尘和焙烧烟尘等含钨原料，生产氧化钨粉。浸出工艺流程如图9.3所示。原料化学组成列于表9.3。溢流砂可直接送浸出，中矿杂砂需再磨至90%—200目。按图示条件浸出，钨

表 9.3 某厂含钨原料化学组成

原料来源	WO_3(%)		其他元素 (%)		
	总量	白钨	Cu	Sn	S
磨浮溢流	20.0	13.0	5.59	2.30	7.68
混合溢流	30.0	13.1	3.24	4.36	5.80

原料来源	其他元素 (%)				
	SiO_2	As	P	Mo	Ca
磨浮溢流	28.00	0.60	0.70	0.02	6.64
混合溢流	14.00	0.35	0.36	0.02	6.98

表 9.4 各元素浸出率

元素	WO_3	Sn	Cu	S
浸出率 (%)	93～95	7～13	3～7	33～46

元素	SiO_2	As	P	Ca	Mo
浸出率 (%)	12～20	22～28	8～20	16～25	17～27

的浸出率达93%以上（表9.4），稀释澄清后的浸出液密度为1.2～1.28克/厘米^3，其中含有较多量的苛性钠。为了提高产品质量、降低净化作业的试剂耗量及回收浸液中的苛性钠，净化前

浸液先浓缩结晶。钨酸钠的结晶率随浸液密度的增大而增大，试验表明，密度为1.45～1.48克/厘米³是较好的结晶条件。操作时将浸液加热蒸浓至密度为1.45克/厘米³，开始析出晶体时即停止加热，静止冷却结晶30小时，钨酸钠的结晶率可达70%以上（表9.5）。结晶母液含180～200克/升苛性钠和70～100克/升氧化钨，将其返回浸出作业，可回收85%以上的苛性钠。

表 9.5 钨酸钠溶液中各元素的结晶率(%)

Na_2WO_4溶液密度	Na_2WO_4	NaOH	SiO_2	As	Sn	Cu	P	S
1.45	65～74.9	6.6～13.8	9～16	13.00	20.00	6.00	10.70	37.00

苛性钠溶液浸钨时其他组分的浸出率和结晶率均较低，钨酸钠晶体用纯水或后续的硅砷渣洗水溶解后可得到较纯净的钨酸钠溶液，为净化作业创造了较好的条件。因此，苛性钠溶液浸出法正日益取代苏打烧结-水浸法，为愈来愈多的钨选厂所采用。

9.3.2.3 酸分解法

酸分解法可用于处理白钨矿和黑钨矿两种原料，采用32～38%的浓盐酸或硝酸作浸出剂在100℃左右的温度下直接分解钨矿物原料。过程主要反应为：

$$FeWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + FeCl_2$$
$$MnWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + MnCl_2$$
$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + CaCl_2$$
$$SiO_2 + HCl + H_2O = H_2SiO_3 + HCl$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$$
$$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 2H_3PO_4 + 3CaCl_2$$

酸分解的浸出率高，缺点是试剂耗量大，生成的钨酸沉淀与残渣混在一起，甚至包裹在矿粒表面而降低钨的浸出率。因此，酸分解时须将物料磨细（－300目）。酸分解时相当部分杂质进入溶液中，固液分离可使其与钨酸分离。为了使钨酸与残渣分离，常用

时，即使苏打用量过量三倍也得不到满意的浸出率，但当温度为180～200℃，压力为490332.5帕（5大气压），苏打用量为理论量的250～300%时，钨浸出率可达95～98%（图9.5）。苏打用量与浸出时间及原料中的氧化钨等组分含量有关（图9.6）。一般分解富矿时，苏打用量为理论量的3～4倍。分解贫矿时，苏打用量为理论量的4～4.5倍。除苏打溶液外，还可采用氟化钠或氟化铵溶液压煮法分解白钨矿物原料，此时钨被完全分解，杂质砷、

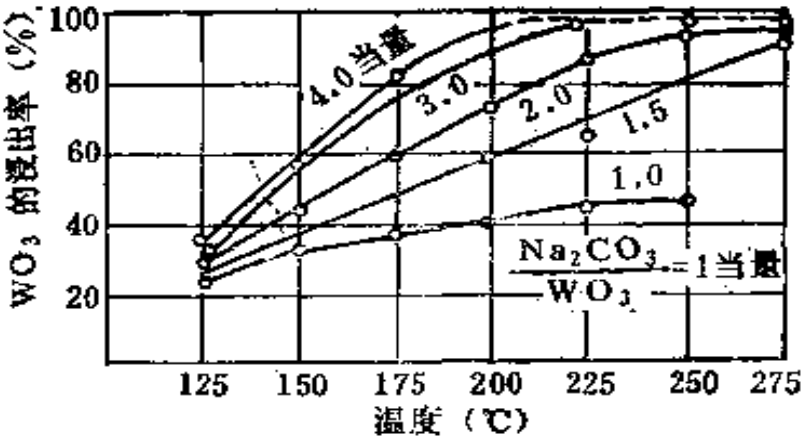


图 9.5 苏打溶液浸出白钨矿时钨浸出率与温度的关系

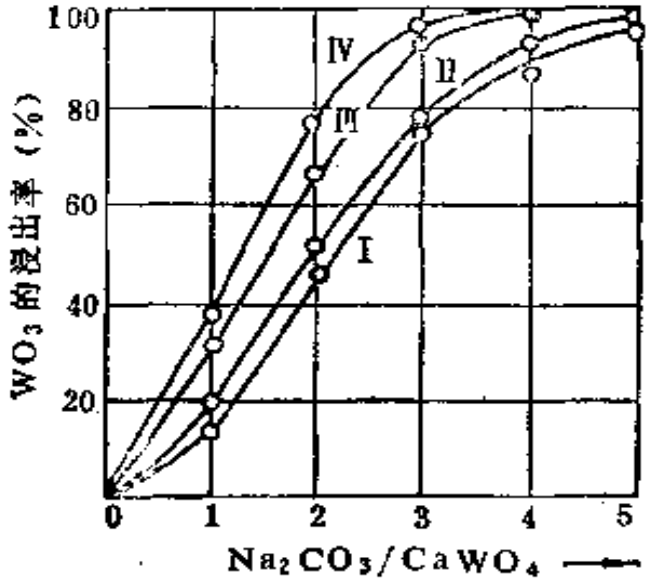


图 9.6 钨浸出率与白钨精矿中钨含量的关系（固：液≈1：2，t=200℃）

Ⅰ—2.8%WO_3；Ⅱ—5.6%WO_3；Ⅲ—9.75%WO_3；Ⅳ—19.85%WO_3

磷、硅等进入溶液甚微，具有较高的选择性。

苏打溶液加压分解黑钨原料的反应较复杂，其反应可以下式表示：

$$MWO_4 + Na_2CO_3 = MCO_3 + Na_2WO_4 \quad (M为Fe或Mn)$$

$$MCO_3 + H_2O = M(OH)_2 + CO_2$$

$$CO_2 + Na_2CO_3 + H_2O = 2NaHCO_3$$

由于碳酸锰和碳酸铁水解生成二氧化碳，导致生成碳酸氢钠，降低了碳酸钠的浓度。

此法不仅适于处于低品位白钨矿(5～15%WO_3)及摇床富尾矿（4～5%WO_3），而且适于处理含钨硫化物精矿，如钨铋中矿、铋钼钨中矿、高硫钨中矿等。浸出时，锡石、辉锑矿和辉铋矿留于残渣中，氧化物中的全部钼，部分氧化硅、氟、磷、砷等杂质与钨一起转入浸液中。浸液送净化处理。

9.3.3 浸出液的净化

各种方法分解低品位钨矿物原料所得的钨酸钠溶液均不同程度地含有硅、磷、砷、钼等杂质，有时还含有硫、氟等杂质。为了保证化学精矿的质量，目前常用铵镁盐法（二步法）、镁盐法（一步法）和硫化钠法等化学沉淀法或离子交换法、萃取法对浸液进行净化，以除去硅、磷、砷、钼、氟等杂质。

9.3.3.1 除硅、磷、砷、氟

1．铵镁盐法（二步法）

浸液中SiO_2/WO_3重量比大于0.1%时应除硅。硅在浸液中呈硅酸钠存在，当溶液碱度降低时将水解呈硅酸形态析出。因此，往浸液中加入1:3的稀盐酸使pH值降至13，然后加入氯化铵使pH值降至8～9（碱度约0.1～0.2N），硅酸钠可较完全地被水解，液中的氧化硅可降至0.25克/升。中和时的反应为：

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2NaOH$$

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$NaOH + NH_4Cl = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl = SiO_2\downarrow + 2NaCl - 2NH_3 + H_2O$$

中和反应宜在加热至100℃和不断搅拌的条件下进行，然后在室温下澄清24小时，倾析过滤后滤渣进行逆洗。除硅后的滤液中含砷超过0.03克/升·时应除磷、砷。磷砷在除硅液中分别呈HPO_4^{2-}和$HAsO_4^{2-}$的形态存在，在室温下往其中加入密度为1.16～1.18克/厘米^{3}的氯化镁溶液至碱度为0.04～0.06N，磷砷分别呈铵镁磷酸盐和铵镁砷酸盐的形态析出，20℃时它们在水中的溶解度分别为0.052%和0.038%。过程反应为：

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)AsO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

上述复盐易水解为溶解度较大的酸式盐：

$$Mg(NH_4)PO_4 + H_2O = MgHPO_4 + NH_4OH$$

$$Mg(NH_4)AsO_4 + H_2O = MgHAsO_4 + NH_4OH$$

因此，中和时加入氯化铵既可防止溶液局部过酸，防止生成硅钨酸盐（为$H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot XH_2O$的衍生物）或钨酸盐以降低渣中的钨含量，又可使溶液中有足够浓度的游离铵，以防止复盐水解和产生氢氧化镁沉淀（pH＝12）。

溶液中磷砷含量高不仅影响产品质量，而且因生成砷钨酸盐或磷钨酸盐沉淀（如$H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot XH_2O$及其相应盐($3MO\cdot P_2O_5\cdot 24WO_3$）而降低钨的回收率，同时还降低钨化学精矿的沉降速度，使钨酸难澄清过滤。硼、钒也能生成组成复杂的类似化合物。

2．镁盐法（一步法）

该法是先用稀盐酸（1:3）在不断搅拌下中和热的浸液至pH值小于11而使硅酸钠部分水解，此时磷砷呈HPO_4^{2-}、$HAsO_4^{2-}$形态存在，再加入密度为1.16～1.18克/厘米^{3}的氯化镁溶液（约含200～250克/升$MgCl_2$）至浸液碱度为0.2～0.3克/升NaOH时，产生下列反应：

$$Na_2SiO_3 + MgCl_2 = MgSiO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$2Na_2HPO_4 + 3MgCl_2 = Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$$

$$2Na_2HAsO_4 + 3MgCl_2 = Mg_3(AsO_4)_2\downarrow + 4NaCl + 2HCl$$

因此，加入氯化镁不仅可以除磷砷，而且可以除硅。此法要点是须用稀盐酸将浸液先中和至pH<11才能加入氯化镁溶液，否则会产生氢氧化镁沉淀。要求除硅磷砷后的净化液中As<0.025克/升、P<0.05克/升、Si<0.025克/升。

当原料中萤石含量高时，浸液中的F^-含量可达一定值。当加入氯化镁时，可使F^-呈MgF_2沉淀析出，可使F^-含量降至0.3～0.4克/升。

无论铵镁盐法或镁盐法只能除去高价砷，当有低价砷存在时，须先用双氧水或次氯酸钠等氧化剂将低价砷氧化为高价砷，然后加入氯化镁才能达到除砷的目的。

镁盐法较铵镁盐法的效率高，处理量大，生产周期短，渣中钨含量低（约4～5%WO_3），但渣量大。铵镁盐法渣量小，但渣中钨含量高（约15～20%WO_3）。因此，应据原料特性通过试验才能决定最佳的净化方法。

9.3.3.2 除钼

浸液中钼含量大于0.2～0.7克/升时应除钼。钼在浸液中呈钼酸钠形态存在，生产中可用酸法或碱法除钼。酸法除钼是将密度为1.12～1.3的硫化钠溶液加入除去硅磷砷后的滤液中，加热至沸腾，使钼转变为硫代钼酸盐，砷和部分钨也转变为相应的硫代酸盐：

$$Na_2MoO_4 + 4Na_2S + 4H_2O = Na_2MoS_4 + 8NaOH$$

$$Na_2HAsO_4 + 4Na_2S + 3H_2O = Na_3AsS_4 + 7NaOH$$

$$Na_3AsO_4 + 4Na_2S + 4H_2O = Na_3AsS_4 + 8NaOH$$

$$Na_2WO_4 + 4Na_2S + 4H_2O = Na_2WS_4 + 8NaOH$$

然后用盐酸（1:1）中和至pH=2.5～3.0（温度为70～80℃），

加热煮沸二小时，钼呈三硫化钼形态析出，部分钨和砷分别呈三硫化钨和三硫化二砷析出：

$$Na_2MoS_4 + 2HCl = MoS_3\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

$$Na_2WS_4 + 2HCl = WS_3\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$$

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow$$

此法除钼率可达99%以上。缺点是钼渣中钨含量高，过程在酸性介质中进行，且生成大量的硫化氢气体，劳动条件较差。为了降低钼渣中的钨含量，可将其溶于苏打液中和反复沉淀出三硫化钼，最终可得钨含量低（小于2%）的钼精矿。

碱法除钼同样先加入硫化钠溶液使钼转变为硫代钼酸盐，残留在溶液中的砷也转变为硫代砷酸盐。然后加盐酸中和至pH＝8.5左右，此时钼砷不沉淀析出。再加氯化钙溶液使钨呈钨酸钙沉淀析出，而钼砷仍呈相应的硫代酸盐形态留在溶液中，倾析过滤可将钼砷除去，除钼率可达70～90%。硫化钠加入量为钼砷总量的8～8.5倍，温度约80℃。从上可知，碱法除钼的工序少，不需耐酸设备，劳动条件较好，可同时除去钼砷，钨的回收率较高。如某厂原用酸法除钼，要求合成白钨前溶液含钼小于0.7克/升，含砷小于0.025克/升，后改为碱法除钼，则要求合成前溶液Mo＜0.9克/升，As＜0.2克/升，过去除砷要反复3～4次，现在

表 9.6　钼酸和钨酸在盐酸中的溶解度(克/升)

HCl浓度（克/升）	温度 (℃)					
	20		50		70	
	H_2MoO_4	H_2WO_4	H_2MoO_4	H_2WO_4	H_2MoO_4	H_2WO_4
400	440	7.02	551.3	9.45	535.6	6.48
270	192.6	4.32	270	4.86	265.0	5.25
200	101.5	1.7	124.5	2.5	135.9	2.16
130	29.2	0.65	18.6	0.69	42.6	0.67
80	10.9	0.25	6.48	0.28	13.0	0.25
40	3.8	0.13	2.46	0.09	4.6	0.01

1～2次能达要求，砷渣量较原来降低了1/2，盐酸用量降低1/3，钨回收率提高了0.7%。

溶液中的钼含量低（小于0.25克/升）时，不一定需单独的除钼工序，可用提高分解合成白钨酸度的方法达到钨钼分离的目的（表9.6）。酸度愈大（大于400克/升盐酸），温度愈高，除钼效果愈好。此法废酸仍需处理以回收钨，除钼率仅40～70%。另一方法是提高分解白钨酸度并加入钨粉（为钨含量的1～3%），金属钨将钼还原为钼蓝Mo_3O_8，钼蓝再溶于盐酸中生成三氯氧钼：

$$CaMoO_4 + 2HCl = H_2MoO_4 + CaCl_2$$

$$3H_2MoO_4 + 2W = Mo_3O_8 + 2WO_2 + 3H_2\uparrow$$

$$Mo_3O_8 + 6HCl + H_2O = 2MoOCl_3 + H_2MoO_4 + 3H_2O$$

三氯氧钼极易溶于盐酸，故易使钨钼分离。此法可使钨酸中的钼含量由0.7%降至0.1%。此外在钨酸铵溶液蒸发或中和结晶过程中也可除去一部分钼。

9.3.3.3 离子交换净化法

除采用化学沉淀法除去浸液中的硅、磷、砷等杂质外，可采用离子交换净化法除杂，此时采用强碱性或弱碱性的阴离子交换树脂，交换吸附浸液中的钨酸根离子及部分硅酸根、磷酸根和砷酸根离子，然后再用不同浓度的氯化钠或氯化铵溶液淋洗，即可达到除去硅、磷、砷的目的。如某厂采用201×7（717）树脂从苛性钠浸液中吸附钨酸根离子，吸附线速度为8厘米/分，饱和树脂水洗后用1.5%NaCl溶液(加少量NaOH调pH)淋洗砷和硅，淋洗线速度为6厘米/分，然后再用15%NaCl溶液淋洗钨，合格液送去合成白钨。水洗树脂至中性后再返回吸附。此法除砷率为99%。WO_3:As可从料液中的100：7.3～1.5降至氧化钨中的100：0.15～0.05，具有流程短，试剂耗量少和有利于苛性钠回收等优点。但除钼率低，仍需合成白钨和白钨分解作业。此外，可用氯化铵溶液淋洗，从淋洗液中结晶仲钨酸铵晶体，从而可省去合

成白钨等作业。当浸液中钼含量低时采用离子交换净化法最有利。若钼含量较高，则需与后续的仲钨酸铵分步结晶法结合才能达到钨钼分离的目的。

对净化液的纯度要求依最终化学精矿形态和用途而异，若生产供硬质合金用的氧化钨，净化液组成（克/升）一般应控制：WO_3 130～150、Mo＜0.2、As＜0.025、P＜0.05、SiO_2＜0.05。当杂质含量大于上述值时，除杂作业应重复进行，直达规定值为止。

9.3.4 生产化学精矿

处理低品位含钨矿物原料的化学精矿常为钨酸钠、合成白钨、钨酸、仲钨酸铵和氧化钨。从净化液中沉钨可用钨酸钠结晶法、钨酸钙沉淀法、仲钨酸铵结晶法和酸分解钨酸沉淀法。由于钨酸钠及钨酸粒度细，过滤洗涤较困难，工业上一般先从净化液中沉淀析出合成白钨或仲钨酸铵，再生产钨酸或氧化钨。此时虽增加了白钨沉淀工序，但钨酸钙沉淀粒度粗，易过滤洗涤，能除去大部分钠离子，在技术和经济上仍是合理的。若最终产品为氧化钨时，以沉淀析出仲钨酸铵最有利。

9.3.4.1 合成白钨沉淀

沉淀合成白钨常用的沉淀剂为氯化钙，有时可用氢氧化钙或硫酸钙。过程反应为：

$$Na_2WO_4 + CaCl_2 = CaWO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$2Na_3PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

$$2Na_3AsO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(AsO_4)_2\downarrow + 6NaCl$$

$$Na_2SiO_3 + CaCl_2 = CaSiO_3\downarrow + 2NaCl$$

$$Na_2MoO_4 + CaCl_2 = CaMoO_4\downarrow + 2NaCl$$

$$Na_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4\downarrow + 2NaCl$$

沉淀时所生成的钙盐中，除硫酸钙（30℃时的溶解度为2.09克/升）外，其他钙盐的溶解度均较小，因此，沉淀合成白钨时对于硅、磷、砷、钼等杂质没有净化作用，只对硫有部分净化作用（除硫率约50%）。

合成白钨的质量与沉淀率主要与净化液的钨含量、碱度、沉淀剂类型和添加量等因素有关。钨含量影响合成白钨的粒度和过滤洗涤性能。试验表明，料液密度以1.14～1.18克/厘米^3（约120～130克/升WO_3）较适宜。料液碱度高，沉淀较完全，但晶粒变细，一般沉淀前加碱调至剩余碱度为0.4～0.7克/升。沉淀剂为氯化钙时，可得高品位合成白钨（WO_3达70～76%），母液可返回，沉淀剂对产品污染小，缺点是氯化钙易潮解，运输包装较困难。石灰虽价廉易得，但所得合成白钨品位低（WO_3为60～68%），过滤洗涤困难，母液中钨含量高。硫酸钙虽可获得高品位的合成白钨（WO_3达68～74%），但对产品污染严重（硫酸钠、硫酸钙），反应时间长。因此，工业上采用氯化钙作沉淀剂较理想。使用时先用软水将氯化钙加热溶解，过滤调整浓度，使其密度为1.2～1.26克/厘米^{3}左右，pH值不小于6.0，将净化液调碱度并加热至80℃，加入氯化钙溶液（用量为理论量的120～125%），搅拌料浆，出现白色泡沫时停加氯化钙，加热料浆煮沸10～15分钟。用草酸铵自检氯化钙的过量程度，若出现少量白色沉淀表示加入量适当，否则为量不足或过量太多。此时可取4～5毫升母液用锌粒自检钨沉淀的完全程度，若溶液为淡蓝色则液中有少量氧化钨，若为蓝条带则表示液中钨含量较高，若不显色则液中钨含量已至微量。过程反应：

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$4WO_3 + 2H_2 = W_4O_{11}(\text{蓝色中间氧化物}) + H_2O$$

沉淀温度愈高，沉淀速度愈快，合成白钨晶粒愈粗，沉淀愈完全，有利于过滤洗涤。沉淀时间与沉淀剂类型和温度有关，用氯化钙、氢氧化钙在100℃条件下沉淀时，以10～15分钟为宜，采用硫酸钙时则需1.5～2小时（因其溶解度小）。

为了防止污染及降低钨的溶解损失，应采用热软水洗涤产品。若化学精矿为合成白钨，则应过滤干燥，然后包装出厂。若最终产品为钨酸或氧化钨，则合成白钨经倾析浓缩或过滤洗涤后将湿的白钨料浆送去制取钨酸。

9.3.4.2 制取钨酸

采用盐酸或硝酸分解合成白钨或钨酸钠溶液可制取钨酸。工业上常用的为合成白钨酸分解法，过程反应为：

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + CaCl_2$$

合成白钨中的硅、磷、砷等杂质对钨酸的制取影响很大，它们可使钨酸沉淀粒度变细，易成胶状，难于沉淀过滤，同时还与钨生成杂多酸，增加母液中的钨含量：

$$CaSiO_3 + 12CaWO_4 + 26HCl = H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 9H_2O + 13CaCl_2$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 24CaWO_4 + 54HCl = 2H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O + 27CaCl_2$$

$$Ca_3(AsO_4)_2 + 24CaWO_4 + 54HCl = 2H_7[As(W_2O_7)_6] \cdot 20H_2O + 27CaCl_2$$

制取钨酸过程的主要影响因素为温度、盐酸浓度和剩余酸度。操作时先将密度为1.14克/厘米^{3}左右的盐酸在反应器中加热至80℃，再加入密度为1.4左右的合成白钨料浆，待游离酸降至70～100克/升时停止进料，再加入2～3千克硝石或硝酸，将料浆煮沸10分钟即可送去过滤，酸分解温度高有利于制取粗粒钨酸，杂质分解较完全，但盐酸挥发损失大，劳动条件差。因此，初温常为70～80℃，加料后再煮沸10～15分钟。提高盐酸浓度有利于钨酸粒度粗化，杂质分解较完全，但钨酸的溶解度随盐酸浓度的提高而增大，生产中一般采用30%左右的盐酸浓度。分解终了的剩余酸度低，使钨酸粒度变小，纯度低，难于洗涤且易胶化，一般剩余酸度为70～90克/升。合成白钨料浆的含水量高有利于制取细粒钨酸，一般白钨料浆水分不应超过50%（其密度为1.3～1.4克/厘米^3）。

酸分解时加入硝石（或硝酸）有利于杂质氧化和加速分解过程，如使氯化亚铁氧化为氯化铁，后者的溶解度较前者大得多，加入氧化剂可提高分解过程的除铁率。此外，加入氧化剂可使钨酸粒度粗化，可防止部分钨酸被还原以保持产品的正常颜色，可使

偏钨酸$H_2[O(WO_3)_4]$转化为正钨酸，从而可提高钨的总回收率。

过滤后的钨酸应进行洗涤以除去游离盐酸、氯化钙及少量的硅、磷、砷、钾、钠、钙、镁、铁等杂质和其他可溶性杂质。用热浓盐酸分解合成白钨可得到组成一定的粗粒黄色钨酸H_2WO_4(或$WO_3\cdot H_2O$)，而用冷稀盐酸分解时得到组成不定的白色胶态钨酸($WO_3\cdot nH_2O$)，有人认为其组成为$WO_3\cdot 2H_2O$。钨酸洗涤时随洗水酸度的变化，黄色钨酸可转化为胶态钨酸，而胶态钨酸在热浓盐酸中煮沸时可转变为黄色钨酸。因此，洗涤时应注意钨酸形态的变化。洗涤时采用阳离子交换水(硬度小于0.07～0.1)，并加入一定量的盐酸，温度须大于90℃，以防胶化和提高洗涤效率。洗涤后将水抽干，滤饼在300℃左右的条件下干燥，破碎筛分后可包装出厂。过滤后的母液一般含0.5克/升WO_3，可用石灰沉淀法回收钨和再生氯化钙。氯化钙溶液可返至合成白钨作业。

此外，也可采用硝酸调节钨酸钠溶液碱度，采用硝酸钙沉淀合成白钨，然后采用硝酸分解合成白钨制取钨酸。此法可大大降低氯盐废料(NaCl，$CaCl_2$)的生成，过滤母液可用于生产氮肥。

钨酸质量符合标准才能出厂或送去制取氧化钨，否则需进行净化。钨酸中的主要杂质为钙盐、钠盐、硅酸和钼酸以及吸附的铁、锰、铝、磷、砷等化合物，其中所含的氧化硅，碱金属及碱土金属的总量常称为“氯化残渣”，它是衡量钨酸质量的重要指标。如用于生产钨丝用的钨酸或氧化钨的“氯化残渣”须小于0.1%，生产碳化钨的氧化钨的“氯化残渣”须小于0.1～0.15%。

钨酸净化常用氨法，将钨酸溶于氨水中使其转化为钨酸铵溶液，大部分硅、铁、锰等杂质则留在沉淀中。操作时将钨酸制浆加热至80～85℃，然后将料浆倒入盛有25%浓度氨水的反应器中，静止8～12小时，固液分离可得密度为1.3克/厘米^{3}左右的钨酸铵溶液（约含320克/升WO_3)。采用氨水多次溶解和沉淀的方法可得纯钨酸铵溶液，酸分解可得纯钨酸。

9.3.4.3 制取仲钨酸铵

采用浓缩结晶法或中和法可从钨酸铵溶液中制取仲钨酸铵。用氨水溶解钨酸、离子交换或溶剂萃取的方法可制取纯钨酸铵溶液。钨酸易溶于氨水中，且可使钨与某些杂质分离：

$$H_2WO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O$$

$$FeCl_2 + 2NH_4OH = Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

$$MnCl_2 + 2NH_4OH = Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$CaCl_2 + 2NH_4OH = Ca(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

硅酸不溶于弱碱液中。操作时用70～80℃的软水将钨酸制成密度为1.6～1.65的料浆，在不断搅拌下加入25～28%的氨水中，温度控制在50℃左右为宜，钨酸料浆与氨水之比为1：1，溶液中游离氨以20～30克/升，密度为1.25～1.3克/厘米^{3}为宜，澄清8～12小时后过滤，滤液可送去制取仲钨酸铵。

用强碱性或弱碱性阴离子交换树脂处理钨浸出液，用氯化铵溶液淋洗载钨树脂所得的淋洗液可用于制取仲钨酸铵。

此外，还可用溶剂萃取法制取钨酸铵溶液。此时以除去硅、磷、砷、钼等杂质的钨酸钠溶液为料液，以叔胺或季胺的煤油液作有机相，(据料液钨含量可采用2～10%的胺、25～20% C_7～C_9醇的煤油液)，在pH=2～4条件下萃钨，然后用2～4%氨水

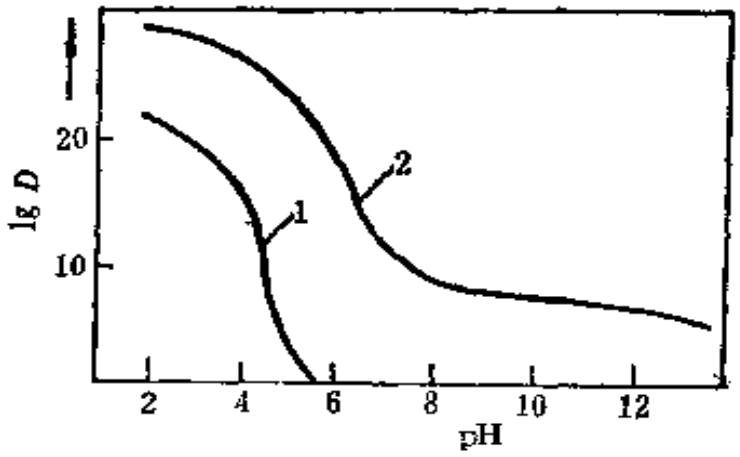


图 9.7 钨的分配系数与pH的关系

1—三辛胺；2—季胺盐

反萃可得钨酸铵溶液。反萃时应控制温度（约50℃）和相比，以保证反萃液中WO_3含量为100克/升左右。叔胺或季胺萃钨的分配系数与pH值的关系如图9.7所示，在pH＝2～6区间内，萃合物组成与料液钨含量及pH值有关，料液钨含量低（2～5克/升）时，萃合物组成为$(R_3NH)HWO_4$；钨含量高时，萃合组成为$(R_3NH)_4H_2W_{12}O_{39}$。为了改善相分离条件和防止出现第三相，可加15～30%的长链醇或TBP。加入氟离子可防止微量的硅、磷、砷被萃取，因相应生成不被胺萃取的H_2SiF_6、HPF_6、$HAsF_6$络合物。萃取法省去了合成白钨与酸分解等工序，直接由钨酸钠溶液制取钨酸铵溶液，降低了试剂耗量，故萃取法在工业上得到了广泛的应用。但萃取过程的除杂率低，仍需用分步结晶法使钨钼分离。

钨酸铵溶液蒸浓时可蒸发部分氨，冷却后（大于50℃）则结晶析出片状的仲钨酸铵结晶：

$$12(NH_4)_2WO_4=5(NH_4)_2O\cdot12WO_3$$
$$\cdot5H_2O\downarrow+14NH_3\uparrow+2H_2O$$

因仲钨酸铵的溶解度比仲钼酸铵小，可用分步结晶法使钨钼分离。为了防止产品被钼污染，一般不希望结晶率过高（图9.8），如蒸发60%的液体，钨的结晶率为55%，而钼的结晶率只12%，故最初结晶析出的仲钨酸铵含钼甚微，后期析出的仲钨酸铵含钼较高。蒸浓时挥发的氨气经洗涤塔回收，所得氨水可返回用于溶解钨酸。富含杂质的母液可以钨酸钙或钨酸的形态回收钨，然后将其送至相应工序进一步处理。

中和法是在不断搅拌条件下，将浓度为10～20%的纯盐酸缓慢地加入冷的密度为1.18～1.20克/厘米^{3}的钨酸铵溶液中至pH＝7～7.4，静置24小时，钨呈针状仲钨酸铵的形态析出，结晶率可达85～90%：

$$12(NH_4)_2WO_4+14HCl+4H_2O=$$
$$5(NH_4)_2O\cdot12WO_3\cdot11H_2O+14NH_4Cl$$

中和法得的仲钨酸铵晶体纯度与中和程度密切相关，若需进一步

净化时可用纯盐酸分解，将仲钨酸铵缓慢加入盛纯浓盐酸的反应器中，加热至沸腾。由于中和法不能回收氨，需消耗纯盐酸，已逐渐被蒸浓法所取代。

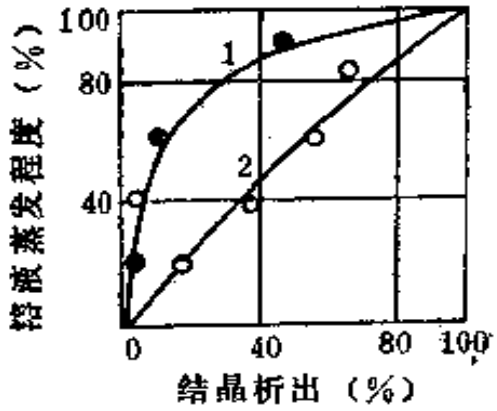


图 9.8 结晶析出数量与溶液蒸发程度的关系

1—仲钼酸铵；2—仲钨酸铵

如果中和法与蒸浓法相结合则可克服中和法的某些缺点，当温度高于50℃时可析出带5个结晶水的片状仲钨酸铵。操作时将料液加热至50～70℃蒸发1～2小时，再用盐酸中和至pH＝6.5～7.5，然后再蒸发至母液密度为1.08～1.10克/厘米^3，再放料冷却。此法制取的仲钨酸铵纯度较高，粒度易控制，结晶速度较快。

9.3.4.4 制取三氧化钨

将干燥纯钨酸或仲钨酸铵进行煅烧可制取工业钨氧粉。反应为：

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O\uparrow$$

$$5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot nH_2O \quad 12WO_3 + 10NH_3\uparrow + (5+n)H_2O\uparrow$$

煅烧温度为500℃时，可使钨酸完全脱水。温度高于250℃时，可使仲钨酸铵完全分解。用于生产钨材和碳化钨的三氧化钨除应具有一定的纯度外，还应满足一定的粒度要求。三氧化钨的粒度与钨酸和仲钨酸铵的粒度及煅烧温度有密切的关系。三氧化钨粉末

表 9.7 钨酸的煅烧温度与三氧化钨粒度的关系

煅烧温度(℃)	550	600	650	700	750	800	850
松散密度（克/厘米³）	0.61	0.62	0.62	0.63	0.67	0.73	0.79
甲醇吸附量（毫克/克）	0.99	0.72	0.59	0.47	0.14	0.06	0.04
比表面积(米²/克)	3.8	2.76	2.26	1.8	0.54	0.23	0.15

表 9.8 由仲钨酸铵制取的三氧化钨的粒度特性

制取仲钨酸铵方法	中和法			蒸液法		
煅烧温度(℃)	650	750	850	650	750	850
松散密度(克/厘米³)	0.19	0.05	0.04	0.57	0.11	0.03
甲醇吸附量(毫克/克)	1.20	1.08	1.09	1.66	1.47	1.46

表 9.9 三氧化钨的质量标准

组分	含量 (%)	
	用于生产硬质合金	用于生产金属钨
WO_3	≥99.9	≥99.95
Mo	≤0.1	≤0.02
As	≤0.015	≤0.002
S	≤0.01	≤0.002
P	≤0.015	≤0.001
Ca	—	≤0.005
Fe	—	≤0.006
Al	—	≤0.002
Na	—	≤0.005
SiO_2	—	≤0.05
倍半氧化物	≤0.04	—
氯化残渣	≤0.1	—

的粒度常用其松散密度表示。更准确的是用甲醇蒸气吸附量（毫克/克粉末）表示。粉末粒度愈细，比表面积愈大，吸附的甲醇蒸

气量愈大，松散密度则愈小。钨酸的煅烧温度与三氧化钨粉末粒度的关系列于表9.7。因此，钨酸的煅烧温度取决于对工业钨氧粉的粒度要求，一般控制在750～850℃之间（用于硬质合金时），但煅烧温度不宜太高，温度高于800℃时，钨的挥发损失将随温度的升高而增大。仲钨酸铵的煅烧温度决定于三氧化钨的用途，若用于生产钨铝丝，煅烧温度应低些（一般为500～550℃）。若用于纯钨材料和钨钍材料，可在800～850℃的高温下煅烧2小时。煅烧仲钨酸铵制取的三氧化钨粉的粒度较钨酸制取的粗大些（表9.8），且以浓缩结晶法制得的仲钨酸铵制取的三氧化钨粉的粒度最大。

对纯三氧化钨化学纯度的要求列于表9.9。由表中数据可知，用于生产金属钨的三氧化钨具有较高的纯度。

10 铀矿物原料的化选

10.1 概述

铀广泛分布于自然界，其在地壳中的含量为3×10^{-4}%，比常见的金、银、汞、铂、锑等多得多。铀在地壳中各种岩石中的分布极不均匀，火成岩中的铀含量随氧化硅含量的增加而增加，沉积岩中的铀含量比火成岩中的约低50%（表10.1）。

表 10.1 地壳中各类岩石中的平均铀含量（重量%）

火成岩		沉积岩	
岩石名称	平均铀含量	岩石名称	平均铀含量
酸性岩（花岗岩、流纹岩等）	3.5×10^{-4}	粘土及页岩	3.2×10^{-4}
中性岩（闪长岩、安山岩等）	1.8×10^{-4}	炭质页岩	2.1×10^{-4}
基性岩（玄武岩、辉长苏长岩）	3×10^{-5}	砂岩	1.5×10^{-4}
超基性岩（纯橄榄岩、橄榄岩）	3×10^{-5}		

海水中铀含量为$0.36\sim2.3\times10^{-3}$克/米^3，且随海水中盐总浓度的提高而增加，海水中铀总量约45亿吨。目前许多国家均在探索从海水中提铀的最佳方法。

铀是亲氧的非常活泼的元素，可生成一系列铀矿物和含铀矿物，目前已发现的铀矿物和含铀矿物约200种，但具有工业价值的只20～30种。根据铀矿物和含铀矿物的生成条件、铀的价态及工艺处理的难易，可分为原生铀矿物、原生含铀矿物及次生铀矿物三大类。

1．原生铀矿物：包括晶质铀矿和沥青铀矿，其分子式可用$UO_2\cdot nUO_3\cdot mPbO$表示，式中$n$值取决于矿物年龄和埋藏深度，$m$值取决于矿物年龄，铀主要呈四价。晶质铀矿性质类似于UO_2，

是最难分解的铀矿物之一，可与ThO_2、REO_2形成一系列同晶产物，其中主要为铀钍矿$(U、Th)O_2$、钇铀矿$(U、RE)O_2$和方钍石$(Th、U)O_2$。沥青铀矿的分子式与晶质铀矿相同，但成因和性质不同，分布十分广泛，其工业价值最大，它与晶质铀矿的最大差别是不含钍和稀土。某晶质铀矿样的矿物组成列于表10.2中。

表 10.2 某晶质铀矿样的矿物组成(%)

№	UO_3	UO_2	PbO	ThO_2	RE_2O_3
1	39.10	32.40	10.95	10.60	4.02
2	48.87	28.58	16.42	2.15	2.08

№	ZrO_2	$CaO+MgO$	$Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO_2$	SiO_2	H_2O
1	—	1.09	0.55	0.19	0.70
2	0.22	0.47	0.30	0.06	0.44

2．原生含铀矿物：具有工业价值的是伟晶岩矿床，铀以类质同像的形态交代复杂氧化物中的钍、稀土、锆和钙。这类矿物的组成相当复杂，主要是钛钽铌酸盐类，有24种矿物，其中主要的矿物列于表10.3中。此外，铀还以类质同像形态存在于独居石、萤石、锆英石、斜锆石、钍石和钛铁矿中。这类矿物非常稳定，只有将矿物结构完全破坏时才能将铀提取出来。因此，要求较强烈的分解条件，只有能综合利用其中的大部分有用组分时，从这类矿物原料中提铀在经济上才有利。一般先用物理选矿法得矿物精矿，再进行化学处理得相应的化学精矿。

3．次生铀矿物和含铀矿物：最有工业价值的是从冷水液中结晶析出或同晶置换和吸附所生成的次生铀矿物和含铀矿物，有工业意义的次生铀矿物为磷酸盐和钒酸盐(表10.4)。最重要的含次生含铀矿物为含铀磷块岩、含铀煤和含铀页岩。这类矿物中铀

呈六价，且与氧生成铀酰离子（UO_2^{2+}），易溶于稀酸和碳酸盐溶液中。

目前开采的铀矿石主要来自热液矿床和次生铀矿床，处理的主要铀矿物为晶质铀矿、沥青铀矿和次生铀矿物，可在提取稀有元素时顺便回收原生含铀矿物中的铀。次生含铀矿物和海水中的铀含量较低，但储量相当大，是潜在的铀资源，作为副产品回收的前景相当乐观。

铀矿石的预选方法和浸出方法主要取决于矿石中的铀矿物组成和脉石矿物组成。铀矿石类型和脉石组成与浸出方法的关系列于表10.5和表10.6中。矿石中的铀含量、共生矿物组成、嵌布特性和结构构造等因素对处理方法的选择也有较大的影响。

表 10.3 主要钛铌钽酸盐矿物的组成

矿物名称	组　　成	铀含量（%）
烧绿石	$NaCaNb_2O_6F$	2.5～8.1
黑稀金矿	$(Y、Ca)(Ti、Nb、Ta)_2O_6$	＜15.0
钛铀矿	$(U、Ca、Fe、Y、Th)_3Ti_5O_{16}$	＜40.0
铌钇矿	$(Y、Er、Ce、U、Ca、Fe、Pb、Th)(Nb、Ta、Ti、Sn)_2O_6$	3.5～14.0
钛铌铀矿	$(U、Ca)(Nb、Ta、Ti)_3O_9、nH_2O$	10～26.0
细晶石	$(Na、Ca)_2Ta_2O_6(O、OH、F)$	0～20.0
复稀金矿	$(Y、Ce)(Nb、Ta、Ti)_2O_6$	＜15.0
钛铈铁矿	Ti、Fe、RE、U等氧化物	＜8.0

表 10.4 某些磷酸铀矿物和钒酸铀矿物的组成

矿物名称	组　　成	铀含量（%）
钾钒铀矿	$K_2O·2UO_3·V_2O_5·(1～3)H_2O$	50
钙钒铀矿	$CaO·2UO_3·V_2O_5·(9～10)H_2O$	50～60
钙铀云母	$CaO·2UO_3·P_2O_5·(8～12)H_2O$	50
铜铀云母	$CuO·2UO_3·P_2O_5·(8～12)H_2O$	50
偏铜铀云母	$CuO·2UO_3·P_2O_5·8H_2O$	30～50
斜磷铅铀矿	$2PbO·UO_3·P_2O_5·H_2O$	25

表 10.5 铀矿石类型与浸出方法和预选方法的关系

矿石类型		主要矿物	浸出方法	预处理方法
原生矿石	沥青铀矿型	沥青铀矿	稀酸氧化浸出、碱浸	有时可用物理选矿法富集
	晶质铀矿型	晶质铀矿	稀酸或浓酸氧化浸出	
	钛铀矿型	钛铀矿、钛铝铌酸盐	浓酸氧化浸出	
次生矿石	铀黑型	铀黑	稀酸浸、碱浸	
	铀的含水氧化物型	水沥青铀矿、红铀矿、柱铀矿等	同上	
	铀云母型	铜铀云母、铁铀云母	同上	
	不定型铀矿物型	磷酸钙、有机物、粘土等	稀酸浸或稀酸氧化浸出	焙烧
混合矿石	沥青铀矿-铀黑型	原生和次生铀物共生	稀酸氧化浸出	
	沥青铀矿-铀云母型	同上	同上	
	沥青铀矿-铀的含水氧化物型	同上	同上	
	沥青铀矿-硅钙铀矿型	同上	稀酸氧化浸出或碱浸	
	沥青铀矿-钾钒铀矿-钒钙铀矿型	同上	同上	焙烧

表 10.6 脉石组成与处理方法的关系

矿石类型	决定类型的主要矿物	矿物组分含量(%)	浸出方法	预处理方法
硅酸盐及硅铝酸盐型	石英、长石、云母等	主要矿物总量>95	稀酸浸或碱浸	
碳酸盐型	方解石、白云石	碳酸盐含量		可用浮选法除去碳酸盐
		6～12	稀酸浸或碱浸	
		12～25	碱浸或稀酸浸	
		>25	碱浸	
硫化物型	黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉锑矿等	硫化物总量		碱浸前可除去硫化物
		3～10	稀酸浸或碱浸	
		10～25	稀酸浸	
		>25	稀酸浸	

续表 10.6

矿石类型	决定类型的主要矿物	矿物组分含量(%)	浸出方法	预处理方法
铁氧化物型	赤铁矿、磁铁矿、褐铁矿等	含大量二价铁	稀酸浸	焙烧
磷酸盐型	磷块岩(磷灰石)	P_2O_5 3～10 10～20 >20	 稀酸浸 浓酸浸 同上	
可燃有机物型	含铀煤、沥青碳质页岩、砂岩等	—	稀酸浸、碱浸	焙烧

10.2 铀矿石浸出

目前，除部分铀矿石采用放射性选矿法进行预选或用焙烧法处理外，大部分铀矿石直接送选厂进行化学选矿（浸出、浸液净化和生产化学精矿）。铀矿石的种类较多，成分复杂，大体上可分为硅酸盐矿石和碳酸盐矿石两大类，前者适于用酸浸，后者适于用碳酸钠溶液浸出。

10.2.1 稀硫酸浸出

铀矿石酸浸时，可用盐酸、硝酸或硫酸作浸出剂。从试剂价格、分解能力及对设备的腐蚀等因素考虑，最常用的浸出剂为稀硫酸。硫酸价格低，对铀的浸出率较高，其对设备的腐蚀性较盐酸和硝酸小，浓硫酸可用碳钢容器储运，浸出设备可用含钼不锈钢或用衬耐酸陶瓷和衬橡胶的方法解决。

原生矿中铀主要呈UO_2，其次为UO_3，$U-H_2O$系ε-pH图如图2.4所示。酸浸时希望铀呈UO_2^{2+}离子存在浸液中，浸液中的铀浓度常为1克/升，相当于$a_{UO_2^{2+}}=10^{-2}$，因此，浸液的还原电位须大于200～300毫伏才能使四价铀氧化为UO_2^{2+}，当电位为400～500毫伏时，铀基本上呈六价形态存在，且浸液的pH值应小于3.5，否则UO_2^{2+}离子水解呈氢氧化物沉淀析出。

为了使浸出液的还原电位大于400毫伏，浸出时须加入氧化剂。从反应速度考虑，有效的氧化剂为三价铁离子，Fe^{3+}对UO_2的氧化可表示为：

$$2Fe^{3+}+UO_2=UO_2^{2+}+2Fe^{2+}$$

$$\Delta e=(0.77-0.227+0.0295\lg\frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}}-0.0295\lg a_{UO_2^{2+}}$$

$$=0.55+0.0295\lg\frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}}-0.0295\lg a_{UO_2^{2+}}$$

平衡时，$\Delta e=0$

$$\therefore\quad\frac{a^2_{Fe^{2+}}\cdot a_{UO_2^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}}=10^{18.3}$$

可见Fe^{3+}氧化UO_2的平衡常数很大。估计反应开始时的电位差为0.15～0.35伏以上，浸液中铁含量一般为0.5～2克/升，且矿石中的二价铁易溶，氧化铁较稳定，为了将二价铁氧化为三价铁，常以MnO_2作氧化剂：

$$2Fe^{2+}+MnO_2+4H^+=2Fe^{3+}+Mn^{2+}+2H_2O$$

$$MnO_2+4H^++2e=Mn^{2+}+2H_2O$$

$$e=1.23-0.12pH-0.03\lg a_{Mn^{2+}}$$

$$\Delta e=(1.23-0.77)-0.12pH-0.03\lg\frac{a_{Mn^{2+}}\cdot a^2_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}}$$

$$=0.46-0.12pH-0.03\lg\frac{a_{Mn^{2+}}\cdot a^2_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}}}$$

实际上，酸性液中常压空气氧化Fe^{2+}的速度很慢。若溶液中没有Fe^{2+}离子，MnO_2等氧化剂也起不到有效的氧化作用。因此，$Fe^{2+}\longrightarrow Fe^{3+}$对$MnO_2$氧化$UO_2$起了触媒作用。氧化剂的用量应适当，过多会降低铀的浸出率，可能是Mn^{2+}对UO_2固相表面的竞争作用所致。Fe^{2+}过多也会产生类似的作用。浸出液的还原电位与MnO_2的用量有关（表10.7）。从表中数据可知，矿石中还原组分含量小时，MnO_2用量常为矿石重量的0.5～2.0%。

表 10.7 MnO_2 用量与浸液还原电位的关系

MnO_2用量（%）	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
还原电位（伏）	0.35	0.38	0.38～0.43	0.43～0.60	0.67	—	0.67	—	—	0.66

MnO_2用量过大会增加硫酸耗量。若矿石中铀呈UO_3存在时，浸出时不需加氧化剂。

现已查明，铀在硫酸浸液中呈络离子形态存在，25℃时存在下列平衡：

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} UO_2SO_4 \qquad K_1 = 50$$

$$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} UO_2(SO_4)_2^{2-} \qquad K_2 = 350$$

$$UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} UO_2(SO_4)_3^{4-} \qquad K_3 = 2500$$

铀在硫酸浸液中呈UO_2^{2+}、UO_2SO_4、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$、$UO_2(SO_4)_3^{4-}$等形态存在。其间的比例取决于浸出液的酸度、铀浓度、硫酸根离子浓度和温度等因素。在一定的酸度和温度条件下，其间的比例主要决定于各自的络合常数和游离硫酸根的浓度。

浸出时，矿石中的氧化硅和氧化铝较稳定，其溶解量与酸度和温度有关，硅酸胶体对后续工序影响较大，故应尽量避免高酸浸出。氧化铁相当稳定，仅少量（5～8%）被溶解，但氧化亚铁易被硫酸分解（约40～50%）。存在氧化剂时，浸液中的亚铁离子可氧化为硫酸高铁。矿石中的碳酸盐和钙镁氧化物全部被稀硫酸分解，矿石的磷钒全部进入浸液中。矿石中的稀土、锆、钛、钽、铌矿物非常稳定，在稀硫酸中几乎不分解。存在于矿石中的铜、锑、砷、铬等硫化物也很稳定，分解量极少。因此，稀硫酸可作为硅酸盐、铝硅酸盐、含铀硫化物、铁氧化物、含铀磷块岩、有机岩及碳酸盐含量少的铀矿石的浸出试剂，不宜用于浸出碳酸盐含量高的铀矿石及含铀钛钽铌酸盐矿石。

浸出时的矿石粒度约为16～100目，液固比为0.6～1.2，酸用量与矿石组成有关，易浸矿石的剩余酸度一般为3～8克/升，

液浸矿石为30～40克/升，浸出温度一般为60～90℃，MnO_2用量为矿石重量的0.5～2.0%，溶液的还原电位约0.4～0.45伏，浸出时间依矿石性质和浸出条件而异。上述工艺参数常通过试验决定其最佳值。

10.2.2 碳酸盐溶液浸出

铀矿石中碳酸盐含量高时，不宜用酸浸而需用碳酸盐溶液浸出。碳酸盐浸出具有选择性好，浸液较纯，试剂可部分返回使用和对设备腐蚀性小等优点，但浸出时间较长，浸出率较低，尤其存在四价铀时更是如此。若采用加压浸出，提高温度和强化氧化条件，可加快反应速度，提高浸出率。

所有的次生铀矿物及氧化焙烧、加盐烧结所生成的三氧化铀和碱金属铀酸盐易被碳酸盐溶液分解。原生铀矿中的六价铀易被碳酸盐溶液溶解，但其中的四价铀只在氧化剂存在下才能溶于碳酸盐溶液中。浸出过程会生成苛性钠，使浸液pH值上升，当pH＞10.5时，三碳酸铀酰络合物会分解析出重铀酸盐沉淀。因此，一般采用碳酸钠和碳酸氢钠的混合液作浸出剂，以保证浸出在pH＝9～10.5的范围内进行。碳酸氢钠用量常为碳酸盐总用量的10～30%，以中和浸出过程所生成的苛性钠。

碳酸盐溶液浸出时，矿石中的氧化硅、氧化铝、氧化铁和碳酸盐等脉石相当稳定，而磷、钒、钼、砷等氧化物极易被碳酸盐溶液分解，金属硫化物和硫酸盐也易被碳酸盐分解。碱土金属氧化物强烈地与碳酸盐溶液作用。因此，矿石中碳酸盐含量高时，不宜预先焙烧，否则会显著增加浸出试剂耗量。

碳酸盐溶液的分解能力较稀硫酸弱，浸出时的矿石粒度需小于100～200目，液固比常为0.8～1.4，常压浸出时的试剂浓度较高，常为矿石重量的4～8%。

近20年来，加压碱浸工艺得到了迅速的发展。加压碱浸温度一般为100～150℃，压力为10.13×10^5～15.20×10^5帕〔斯卡〕(表压)，适宜的试剂浓度：Na_2CO_3 25～60克/升，$NaHCO_3$ 5～25克/升，浸出时间较常压碱浸缩短10～20倍，可获得较高的浸

出率。

碱浸时常用空气作氧化剂，一般可用提高氧分压或添加催化剂的方法以提高空气的氧化速度。加压浸出可提高氧分压，添加化学氧化剂（如Cu^{2+}、$Cu(NH_3)_4^{2+}$、MnO_4^-等）可起催化作用，提高空气的氧化速度，加速浸出过程。

除常见的稀硫酸和碳酸盐溶液浸出外，对某些含硫化物的铀矿石，近年来已研究和采用热压水浸法处理。当矿石中硫含量足够时，可以不用外加酸。与常压酸浸法比较，具有浸出率高，杂质和游离酸度低，操作费低等优点，但设备腐蚀较严重和维修费高。对某些低品位(甚至高品位)铀矿石，堆浸和地下浸出的工艺得到了广泛的应用，细菌浸出法在处理贫铀矿石中起了重要的作用。

10.3 铀浸出液的净化

铀浸出液一般含铀几百毫克/升，高的为1～2克/升，含有大量的游离硫酸（或碳酸根）及铁、磷、铝、锰、钒、钙、镁、硅、钼等杂质，含量为几克/升至几十克/升，有的甚至达几百克/升。因此，浸液一般需采用离子交换法或溶剂萃取法进行净化以制得较纯的含铀溶液，然后采用化学沉淀或结晶的方法制取铀化学精矿。

10.3.1 离子交换净化法

10.3.1.1 从硫酸浸出液中提取铀

铀在浸出液中可呈UO_2^{2+}、UO_2SO_4、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$、$UO_2(SO_4)_3^{4-}$等形态存在，其间的比例可用下法进行计算：

$$UO_2^{2+} + SO_4^{2-} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} UO_2SO_4 \qquad K_1 = 50$$

$$UO_2^{2+} + 2SO_4^{2-} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} UO_2(SO_4)_2^{2-} \qquad K_2 = 350$$

$$UO_2^{2+} + 3SO_4^{2-} \overset{K_3}{\rightleftharpoons} UO_2(SO_4)_3^{4-} \qquad K_3 = 2500$$

溶液中铀的总浓度

$$C = [UO_2^{2+}] + [UO_2SO_4] + [UO_2(SO_4)_2^{2-}]$$

$$
\begin{aligned}
&+[UO_2(SO_4)_3^{4-}]\\
&=[UO_2^{2+}]\{1+K_1[SO_4^{2-}]+K_2[SO_4^{2-}]^2\\
&+K_3[SO_4^{2-}]^3\}\\
&=K[UO_2^{2+}]
\end{aligned}
$$

$$
\therefore \quad \frac{[UO_2^{2+}]}{C}=\frac{1}{K}\times 100\%
$$

$$
\frac{[UO_2SO_4]}{C}=\frac{K_1[SO_4^{2-}]}{K}\times 100\%
$$

$$
\frac{[UO_2(SO_4)_2^{2-}]}{C}=\frac{K_2[SO_4^{2-}]^2}{K}\times 100\%
$$

$$
\frac{[UO_2(SO_4)_3^{4-}]}{C}=\frac{K_3[SO_4^{2-}]^3}{K}\times 100\%
$$

表 10.8 硫酸铀酰溶液组成

$[SO_4^{2-}]$ (摩尔)	$[UO_2^{2+}]$ (%)	$[UO_2SO_4]$ (%)	$[UO_2(SO_4)_2^{2-}]$ (%)	$[UO_2(SO_4)_3^{4-}]$ (%)
0.01	65	32.5	2.3	0.2
0.1	8.3	41.7	29.2	20.8
0.2	2.2	22.2	31.1	44.5
0.3	0.87	13.05	27.39	58.69
1.0	0.036	1.72	12.064	86.18

按上列各式计算所得的硫酸铀酰溶液组成列于表10.8中。

通常每升浸液中含铀0.5～2.0克，硫酸根50～150克（0.5～1.5摩尔）。因此，浸液中铀主要呈$UO_2(SO_4)_3^{4-}$形态存在，其次为$UO_2(SO_4)_2^{2-}$，而UO_2^{2+}、UO_2SO_4的含量极小。多数杂质（如K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}等）呈阳离子形态存在。虽然浸液中含有硫酸根、硫酸氢根、钼、磷、钒、三价铁等络阴离子，因铀酰络阴离子对树脂的亲和力较大

（钼除外），采用强碱性阴离子交换树脂可使铀与大部分杂质分离。

吸附阶段铀从液相转入树脂相，铀的吸附率除与树脂性能有关外，还与一系列操作因素和化学因素有关。影响铀吸附率的主要化学因素为游离硫酸根浓度、介质pH值、铀浓度、阴离子杂质类型及浓度等。

1．硫酸根浓度：硫酸根浓度影响铀的存在形态和硫酸氢根浓度。其他条件相同时，$UO_2(SO_4)_3^{4-}$，HSO_4^-浓度皆随硫酸根浓度的提高而提高。$UO_2(SO_4)_3^{4-}$浓度的提高有利于铀的吸附，但HSO_4^-浓度的提高会降低铀的吸附容量。通常不用其他方法调节浸液中的硫酸根浓度，当有硫酸根积累时应考虑其对铀吸附容量的影响。

2．介质pH值：介质pH值对强碱性树脂的交换能力影响甚微，但影响铀的存在形态和硫酸氢根浓度。硫酸氢根浓度随剩余酸度的增大而增大，会降低铀的吸附容量。酸度下降时，硫酸氢根浓度下降，且随pH值的升高，铀酰离子会部分水解形成多聚铀酰离子的络阴离子，这两者均有利于铀的吸附，故铀的吸附容量随pH值的提高而增大，但有一最大值。超过此值时，由于杂质吸附量的增大及铀吸附率下降导致铀吸附容量下降。工业上，介质pH值一般控制在1～2范围内。

3．铀浓度：树脂吸附铀的容量随吸附原液铀浓度的提高而增大，铀的作业回收率却随铀浓度的提高而下降。为保证尾液达废弃标准，必须增加树脂量或改变其他操作条件才能保证较高的铀吸附率。因此，离子交换法一般适于从稀铀溶液中提取铀。

4．阴离子杂质：浸液中所有的阴离子杂质均可被阴离子树脂吸附，但它们对树脂的亲和力不同，对铀的吸附容量的影响也各异。影响较大的有Cl^-、NO_3^-、$Fe(OH)(SO_4)_2^{2-}$、HPO_4^{2-}、$HAsO_4^{2-}$、VO_3^-、MoO_4^{2-}、CN^-、SCN^-等阴离子。

1）Cl^-、NO_3^-、ClO_3^-离子：浸液中一般不含这些离子，若原矿用食盐烧结，浸出时用氯酸钾作氧化剂或母液部分返回时，

浸液中可能出现这些离子。它们对强碱性树脂的亲和力较大，它们的含量高时将显著降低铀的吸附容量，甚至使吸附失效。因此，氯型树脂一般需转型后才能进入吸附系统使用。

2）三价铁离子：低价铁在浸液中呈阳离子形态存在，三价铁在pH＝1～2的范围内有部分形成$Fe(SO_4)_2^-$、$Fe(SO_4)_3^{3-}$、$Fe(OH)(SO_4)_2^{2-}$型络阴离子。酸度高时，它们对铀吸附容量的影响较小。当pH＞1.8时，三价铁的吸附容量显著增大，会降低铀的吸附容量和化学精矿质量。

3）磷酸根和砷酸根：在浸液中一般呈$H_2PO_4^-$、$H_2AsO_4^-$形态存在，可被阴离子树脂吸附。砷酸根对树脂的亲和力较弱，对铀的吸附容量影响较小，当其浓度大时会有一定不良影响。磷酸根浓度高时，会生成低价的磷酸氢铀酰络阴离子$UO_2(H_2PO_4)_3^-$，可提高铀的吸附容量，但此时铀的淋洗较困难。如磷酸根浓度为2～8克/升时甚至可使铀的吸附容量增加一倍，此时pH值应控制在1.7以下，否则淋洗时易生成磷酸氢铀酰沉淀，增加淋洗液体积。试验表明，三价铁离子可抑制磷酸根的影响，当吸附液中含1克/升三价铁离子时，可完全抑制磷酸根的影响，此时生成了不被吸附的络阳离子$FeHPO_4^+$。

4）钼：一般呈硫酸钼酰或钼酸根离子存在于浸液中，它们对强碱性树脂的亲和力大，且不被通常的铀淋洗剂淋洗而逐渐积累在树脂上，使树脂中毒，严重地降低树脂吸附铀的容量。属于这类型的阴离子还有CN^-、SCN^-、$CO(CN)_3^-$、连多硫酸根等。

5．温度：提高吸附原液温度可以提高吸附速度。为了保持树脂的热稳定性，原液温度一般应低于50℃。

树脂被铀饱和后，用水冲洗，然后采用酸性淋洗剂淋洗铀。一般采用酸化的硝酸盐或氯化物溶液作铀的淋洗剂。工业上常用的硝酸与硝酸盐和硫酸与硫酸盐，如0.1～0.4N HNO_3＋0.7～1.0N $NH_4NO_3$1～1.5N HNO_3、2N H_2SO_4、1N H_2SO_4＋1.5～2.0N $(NH_4)_2SO_4$、1N NaCl＋0.3N H_2SO_4、或0.9N NH_4Cl

+0.1NHCl等。氯化物价廉易得，但对设备腐蚀较严重。硝酸盐价格虽较贵，但其淋洗效率高，淋洗液浓度高，合格液体积小。近年采用硝酸代替硝酸铵淋洗，节省了试剂和降低了成本。硫酸淋洗特别适用于淋萃流程，可直接生产核纯产品。

淋洗效率随淋洗剂中阴离子浓度和酸度的增大而提高。若合格液送去生产化学精矿，淋洗剂酸度不宜太高，否则会增加沉淀剂耗量。若后续工序为萃取，则可适当增加淋洗剂的酸度。淋洗温度对淋洗效率有较大的影响，如从25℃增至60℃，可使淋洗速度增加20%左右，但通常淋洗温度不超过50℃，以免损坏树脂的热稳定性。

10.3.1.2 从碳酸盐浸出液中提取铀

碳酸盐浸出液较纯，浸液中铀浓度高时，可直接用化学沉淀法得到品位较高的化学精矿。但处理贫矿时，浸液中的铀浓度低，浸液体积大，直接化学沉淀会导致试剂耗量高、铀回收率低、铀在母液中损失率高等缺点。此时可先用强碱性阴离子树脂处理，以提高过程的技术经济指标。

影响铀吸附容量的主要因素是铀和碳酸根及碳酸氢根的相对浓度、碳酸根与碳酸氢根的比例及溶液的pH值等。试验表明，吸附液pH值由10降至9时，铀的吸附容量下降50%以上。其他阴离子（如Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}等）也会降低铀的吸附容量。此外，有机质（碱浸时多为有机酸钠）可使树脂中毒，降低铀的吸附容量。

树脂被铀饱和后，通常采用中性或碱性淋洗剂淋洗，不能采用酸性淋洗剂淋洗，否则，因产生大量的二氧化碳气体而在树脂床中产生沟流现象，从而降低淋洗效率。但不宜采用碳酸盐或苛性钠溶液作淋洗剂，碳酸盐的淋洗效率低，淋洗液体积大，经济上不合理。用苛性钠溶液淋洗时，当pH>11.6时会析出重铀酸盐沉淀，使操作困难。适宜的淋洗剂为硝酸盐或氯化物的中性液或碱性液，如1～2$M$$Na_2CO_3$（或$NaHCO_3$）+2$M$$NaNO_3$、或NaCl溶液。加入碳酸盐可防止铀酰离子水解和提高淋洗效率。

10.3.2 溶剂萃取净化法

铀浸出液或淋洗液中铀浓度较低，杂质含量较高，因此，萃铀的萃取剂对铀的分配系数要大，萃取容量可以小些。具有这些特点且使用较广的为有机胺类和有机磷类萃取剂。铀矿工艺中常用的萃取剂、稀释剂、添加剂及其性能比较分别列于表10.9～表10.11中。

10.3.2.1 有机胺萃取铀

铀工艺中用得最广的为三脂肪胺和季胺盐。前者适于从硫酸体系中提取铀，后者适用于从碳酸盐体系中提取铀。

1．三脂肪胺萃取铀

三脂肪胺是8～12个碳原子的混合叔胺，以八个碳原子的叔胺为主。其萃铀的分配系数大，选择性高，水溶性小，但分相速度较慢，且能萃取钼。属于这类萃取剂的有N-235、阿拉明336、阿道根364等。萃铀的主要反应为：

$$\overline{R_3N}+H_2SO_4 \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_2SO_4}$$

$$2\overline{(R_3NH)_2SO_4}+UO_2(SO_4)_3^{4-} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3}+2SO_4^{2-}$$

$$\overline{(R_3NH)_2SO_4}+UO_2(SO_4)_3^{2-} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2}+SO_4^{2-}$$

$$\overline{(R_3NH)_2SO_4}+UO_2SO_4 \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_2UO_2(SO_4)_2}$$

三脂肪胺从硫酸浸液中萃铀时，在有机相接近饱和的条件下，胺与铀的克分子比$\frac{[U]}{[R_3N]}=\frac{1}{4}$，$\frac{[U]}{[SO_4^{2-}]}=\frac{1}{3}$，故接近饱和时的萃合物组成主要为$(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3$。萃取时有机胺的浓度不能太大，一般以0.1$M$左右为宜。介质pH值控制在1～1.5左右。pH<0.8时，铀的分配系数下降。pH>2时，由于铁、硅、铀的水解，易产生乳化现象。为防止出现三相，常加入混合醇，但混合醇的浓度不能太大。试验表明，对0.1M的三脂肪胺萃铀而言，混合醇浓度以0.05～0.1M为宜。

表 10.9 铀矿工艺中常用萃取剂特性

项　　目	磷酸三丁酯	二(2-乙基己基)磷酸	三脂肪胺	季　胺　盐
代号或缩写	TBP	D_2EHPA (P_{204})	TFA	7402
分子量	266.37	322.43	$C_8 \sim C_{10}$	420～470
沸点（℃）（1大气压）	289		180～230(3毫米Hg柱)	
闪点（℃）	146	206	189	195
燃点（℃）	212	233	226	168
凝固点（℃）	−7.1	<−70	−64	15（呈黄褐蜡状）
密度（25℃）	0.973	0.97	0.8153	
粘度（厘泊）（25℃）	3.32	3.47	10.4	
水中溶解度（克/升）	0.42	0.012	<0.01	<0.021（碱性液）
介电常数	8.05		2.44（20℃）	
其　他			叔胺含量>98%	季胺含量>98% 含氮3%左右
适用介质	硝酸液	硫酸或磷酸液	硫酸液	碳酸钠溶液

表 10.13 常用稀释剂添加剂特性

类　别	名　称	分子量或碳原子数	沸　程（℃）	闪　点（℃）	密　度（25℃）	粘度厘泊（25℃）	外　观
稀释剂	煤　油		147～240	62～88	0.754～0.8	0.3～0.5	无色透明液体
添加剂	混合醇	含$C_{12} \sim C_{16}$仲醇	190～240		0.793	17.8	浅黄色油状液体

表 10.11 胺类和磷类萃取剂萃取性能比较

项　　目	胺类萃取剂	磷类萃取剂
对铀选择性	高，对杂质分离系数为10^3～10^5	一般，P_{204}能同时萃Fe^{3+}
萃取速度	快	较慢
分配系数	高	较低，TBP比P_{204}更低
饱和容量	较低	较高，TBP容量最高
反萃性能	易反萃，用硝酸盐，氯化物碳酸盐作反萃取剂	需用10%碳酸盐溶液或强酸液作反萃剂
对酸、碱、辐射稳定性	稳定	一般
稀释剂中溶解度	较小，需加添加剂	较大
进料中悬浮固体含量	要求很低<50ppm	可允许达300ppm
乳化情况	易产生乳化	不易产生乳化
中毒情况	钼易在TFA中积累，7402易被有机物中毒	

萃取原液中的阴离子含量对铀的萃取有较大影响，各种阴离子被三脂肪胺萃取的顺序为：$ClO_3^->NO_3^->F^->Cl^->HSO_4^->SO_4^{2-}$，可见影响较大的是$NO_3^-$、$Cl^-$、$F^-$等离子，$PO_4^{3-}$、$SO_4^{2-}$影响较小。浸液的钼、钒常呈$MoO_4^{2-}$，$[MoO_2(SO_4)_n]^{2(n-1)-}$、$VO_3^-$、$VO_4^{3-}$等形态存在，它们与铀一起被三脂肪胺萃取。钼对三脂肪胺的亲和力较铀大，钼有时还以杂多酸盐形态沉淀析出，以致生成第三相。因此，浸出时应严格控制钼的含量。反萃时加入氧化剂（Na_2ClO_3、H_2O_2等）可使钼易于反萃。用热碳酸钠溶液再生有机相可防止钼的积累。

有机相饱和后可用硝酸盐、氯化物、氢氧化钠、氢氧化铵、碳

酸钠或碳酸铵溶液反萃，常用的反萃剂为氯化物（0.05M H_2SO_4 +1～1.5N NaCl）、碳酸盐（10% Na_2CO_3）和碳酸铵与氢氧化铵的混合溶液。反萃反应为：

$$\overline{(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3}+4NaCl\rightleftharpoons 4\overline{R_3NHCl}+UO_2SO_4+2Na_2SO_4$$

$$\overline{(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3}+3Na_2CO_3\rightleftharpoons 4\overline{R_3N}+UO_2(CO_3)_3^{4-}+3Na_2SO_4+4H^+$$

$$\overline{(R_3NH)_4UO_2(SO_4)_3}+4NH_4OH\rightleftharpoons 4\overline{R_3N}+UO_2SO_4+2(NH_4)_2SO_4+4H_2O$$

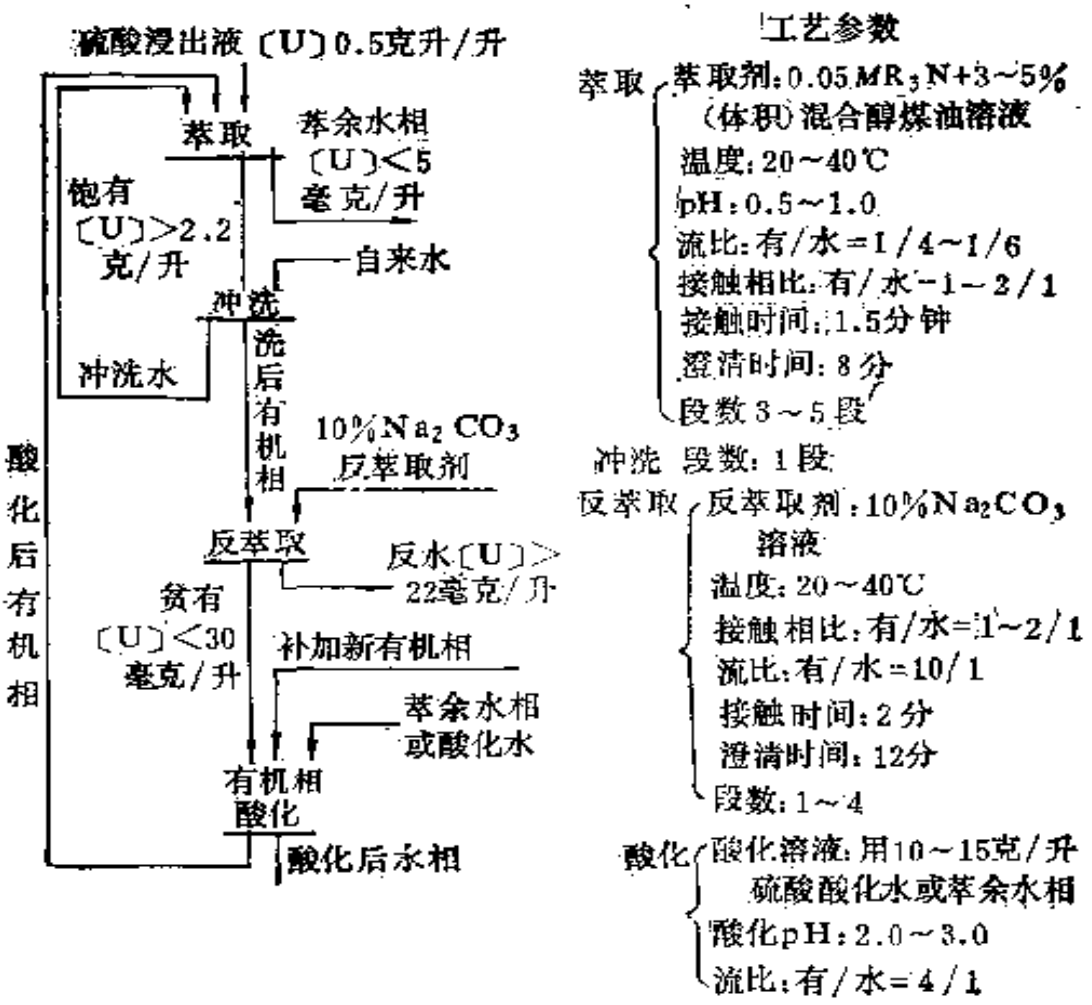


图 10.1 三脂肪胺萃取流程图

三脂肪胺萃铀流程和工艺参数如图10.1所示。

2．季胺盐萃取铀

季胺盐是从碱性介质中萃铀的良好萃取剂。温度低于15℃时，季胺盐凝固为黄褐色腊状物，加热至30～50℃时具流动性，分子量为420～470，可从碳酸盐溶液中萃铀。为了提高季胺盐在煤油中的溶解度，常用C_{12}～C_{16}的混合醇作添加剂。季胺盐在碱性液中的溶解损失较大，易被高压碱浸矿浆中的有机物和某些无机阴离子中毒。季胺盐萃铀的主要反应为：

$$2\overline{R_4NCl}+Na_2CO_3\rightleftharpoons\overline{(R_4N)_2CO_3}+2NaCl$$

$$2\overline{(R_4N)_2CO_3}+UO_2(CO_3)_3^{4-}\rightleftharpoons\overline{(R_4N)_4UO_2(CO_3)_3}+2CO_3^{2-}$$

季胺盐萃铀时，季胺盐浓度一般约0.1M，混合醇浓度（体积）约3～5%，碳酸盐总浓度小于50克/升，碳酸钠与碳酸氢钠的重量比应大于2，故碳酸氢钠浓度宜小于15克/升（可用苛性钠调节）。浸出液中的阴离子对铀的萃取有较大影响，NO_3^-、Cl^-的影响较SO_4^{2-}大，NO_3^-还会积累，不易反萃下来。萃取原液中的固体含量宜小于50ppm，否则易乳化。

可用碳酸盐溶液反萃，一般采用0.7$M$$Na_2CO_3$+1.0$M$$NaHCO_3$作反萃剂，温度为25～35℃，也可用25%的碳酸铵溶液进行反萃结晶。由于萃取和反萃均在同一阴离子体系中进行，不会引进其他阴离子杂质，产品品位较高，母液便于返回使用。母液返回比例可通过试验决定，以免产生杂质积累现象。

季胺盐萃铀流程和工艺参数如图10.2所示。

10.3.2.2 有机磷萃取铀

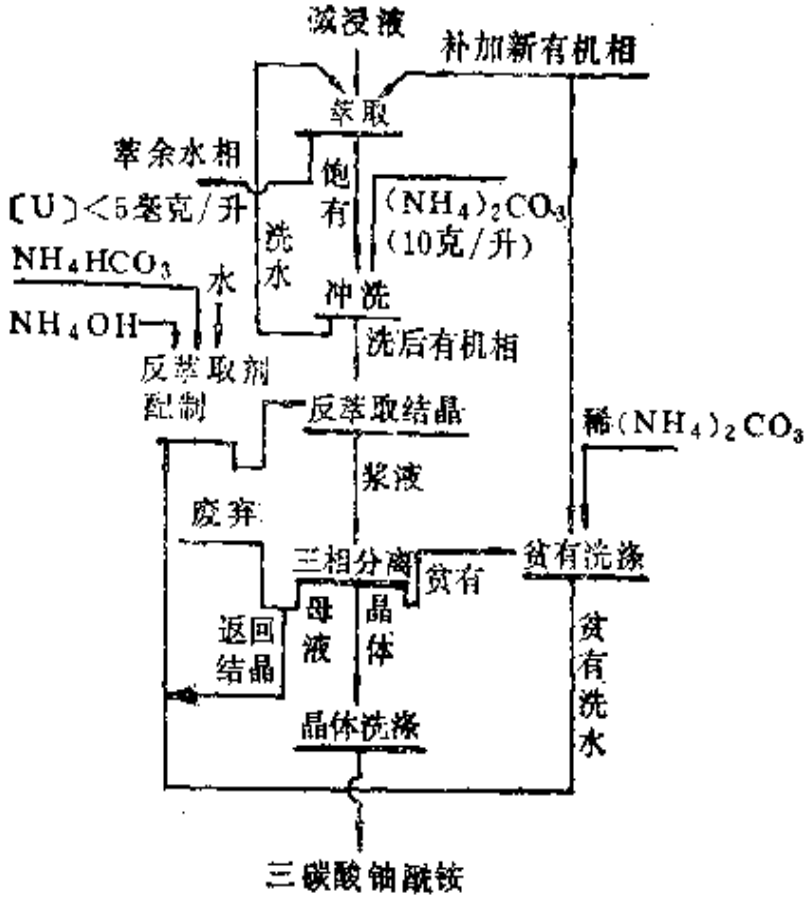
铀工艺中应用最广的有机磷萃取剂为D_2EHPA(P_{204})和TBP。P_{204}适用于从硫酸浸液或淋洗液中提取铀，TBP适用于从硝酸液中提取铀。

1．P_{204}萃取铀

D_2EHPA(P_{204})为酸性磷酸酯，其萃铀反应为：

$$UO_2^{2+}+2\overline{(R_2HPO_4)_2}\rightleftharpoons\overline{UO_2(R_2PO_4)_2\cdot(R_2HPO_4)_2}+2H^+$$

P_{204}萃铀时pH值的影响较大，萃铀的分配系数和饱和容量均



工艺参数

萃取
- 有机相：0.1*M*季铵+3%(体积)仲辛醇磺化煤油
- 水相：碱浸洗涤液
  - 〔U〕0.4克/升
  - Na_2CO_3 20克/升
  - $NaHCO_3$ 5克/升
- 接触相比：有/水=1/1
- 流比：有/水=6～8/1
- 温度：室温

冲洗
- 洗涤水：$(NH_4)_2CO_3$ 10克/升
- 流比：有/水=20/1
- 接触相比：有/水=1/1

反萃取结晶
- 反萃取剂：$(NH_4)_2CO_3$ 250克/升
  NH_4OH 5克/升
- 接触相比：有/水=1/1
- 流比：有/水=8/1
- 时间：2小时
- 温度：40±2℃
- 母液：80%返回结晶
  20%外排废弃

图 10.2　季铵盐萃取流程

随介质pH值的提高而增大，但介质pH值不宜太高，否则会影响萃取的选择性（图10.3）。从图中数据可知，pH<2时，铀能与大部分阳离子杂质相分离。只Fe^{3+}、Th^{4+}、Mo、RE等与铀同时被萃取。有机相中P_{204}的浓度应与萃原液中铀的浓度相适应，以利于操作和保证较高的有机相饱和度。萃原液铀浓度为0.4～0.5克/升时一般可用0.02$M$$P_{204}$、铀浓度1.5～1.6克/升时用0.05$M$$P_{204}$铀浓度为4～5克/升时用0.2$M$$P_{204}$。

原液中含有能与铀络合的阴离子时会降低铀的分配系数，各种阴离子的影响顺序为：$PO_4^{3-}>SO_4^{2-}>Cl^->NO_3^->ClO_4^-$。对某种酸而言，铀的分配系数随酸浓度的增加而下降，主要是由于氢离子对铀的萃取起抑制作用和阴离子与铀络合的缘故。P_{204}萃铀时常加入协萃剂以提高铀的分配系数，各种中性磷化合物的协萃性能如图10.4所示。从图中曲线可知，三丁基氧膦的协萃效果最好，同时三丁基氧膦对Fe^{3+}有抑制作用，可提高铀铁分离系数。

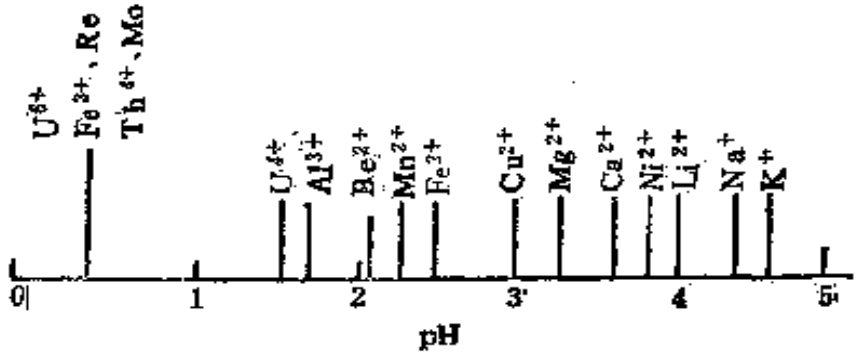


图 10.3 P_{204}萃取金属离子的pH值范围

P_{204}萃铀时可用浓的强酸液进行反萃，考虑到设备的腐蚀问题，工业上常用10%Na_2CO_3溶液作反萃剂或用20%碳酸铵溶液直接反萃结晶，以制取三碳酸铀酰铵晶体。

P_{204}直接从硫酸浸液中萃铀流程如图10.5所示。

P_{204}也常用于淋萃流程，较常采用反萃结晶法制取核纯的三碳酸铀酰晶体，其工艺流程和参数如图10.6所示。

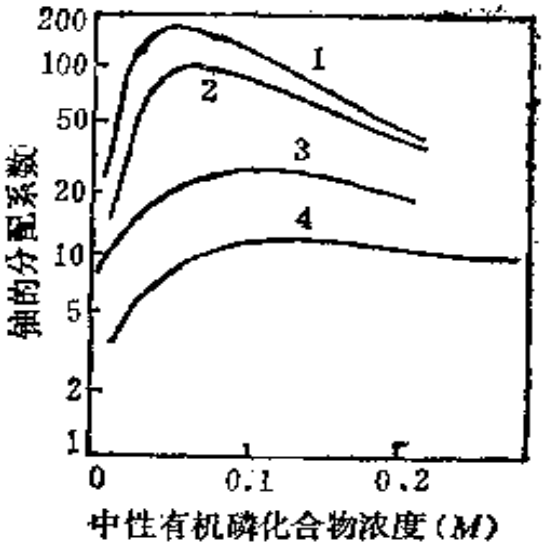


图 10.4 P_{204}与中性磷化合物的协萃效应

条件：

水相：$1.5MH_2SO_4$、$0.04M[UO_2^{2+}]$；有机相：0.1 MP_{204}+中性有机磷化合物；相比 O/A＝1:1；温度25°C

1—P_{204}+TBPO；2—P_{204}+BDBP；3—P_{204}+DBBP；4—P_{204}+TBP

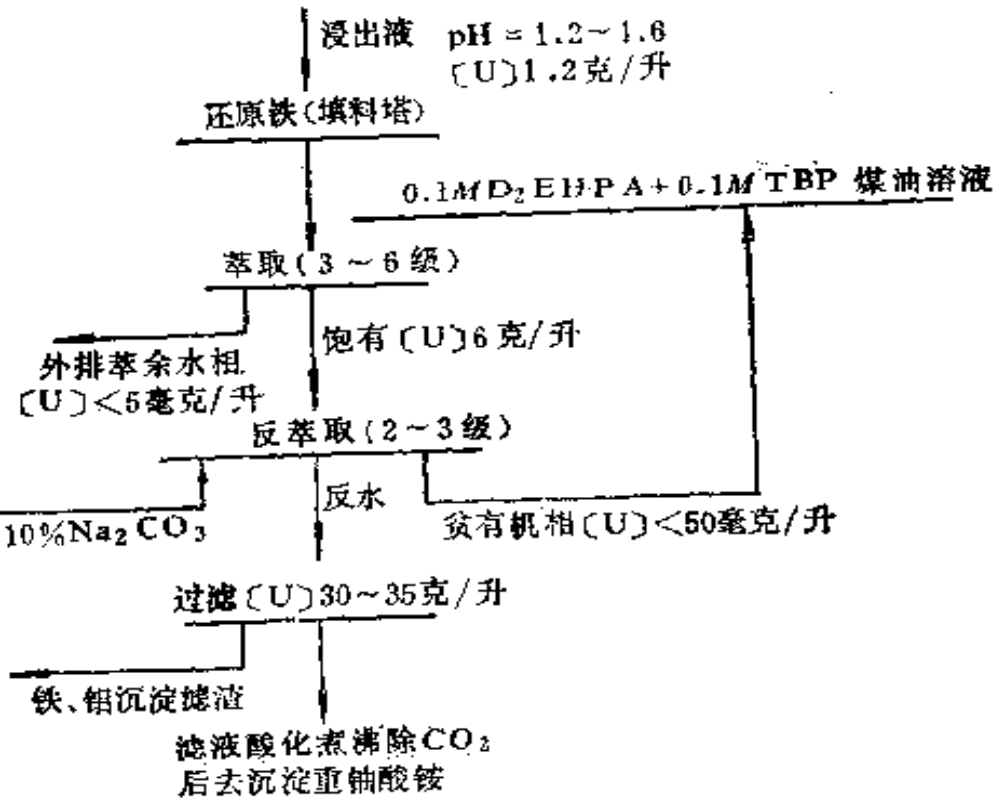


图 10.5 D$_2$EHPA萃取流程图

2．TBP 萃铀

TBP为中性磷酸酯，只能从硝酸体系中萃铀。TBP萃铀的主要反应为：

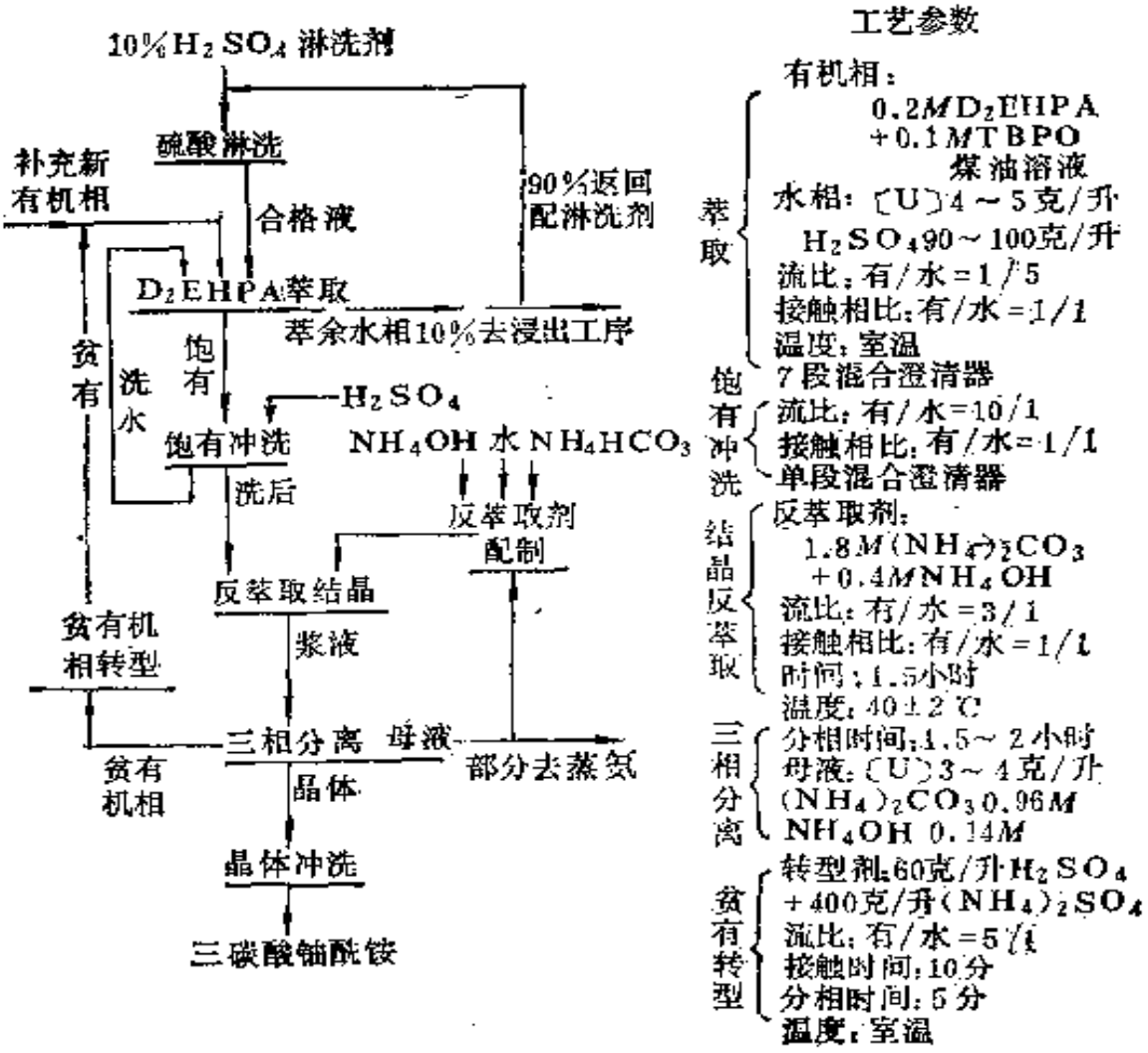


图 10.6　D_2EHPA萃取碳酸铵直接反萃取结晶流程图

$$2TBP + UO_2^{2+} + 2NO_3^- \rightleftharpoons \overline{UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP}$$

TBP萃铀的容量大，可从铀浓度为几十至几百克/升的溶液中萃铀，但铀的分配系数较小，一般不超过50。添加盐析剂可显著提高TBP萃铀的分配系数，各种金属硝酸盐的盐析作用顺序为：$Al^{3+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > NH_4^{+}$。选用盐析剂时应避免引入杂质，常用的盐析剂为铝、镁、钙的硝酸盐及硝酸铵。

TBP不能直接萃取阴离子，但各种阴离子可与UO_2^{2+}络合，降低铀的分配系数，其影响顺序为：$PO_4^{3-}>SO_4^{2-}>F^->C_2O_4^{2-}>Cl^->NO_3^-$；$CO_3^{2-}>OH^->F^-$。因此，溶液中的$PO_4^{3-}$、$SO_4^{2-}$、$CO_3^{2-}$对TBP萃铀的影响较大，但只当其浓度大于0.1～0.2*N*时才显示出来。

有机相中的TBP浓度决定于萃原液中的铀浓度，一般控制TBP的饱和度为85～90%，当原液中铀浓度为几克/升（如淋洗液）时，TBP的浓度控制为5～10%，铀浓度大于100克/升（如化学精矿溶解液）时，TBP的浓度应控制为30～40%。

凡能与UO_2^{2+}络合且其络合物较$UO_2(NO_3)_2$稳定的各种酸及其相应的盐均可作为TBP萃铀时的反萃剂。浓度相同时，各种盐的反萃能力较相应的酸强，而且铵盐的反萃能力又比钠盐强。反萃能力的顺序为：$C_2O_4^{2-}>CO_3^{2-}>SO_4^{2-}>AC^-$。常用的反萃剂为：5%$H_2SO_4$、20%$(NH_4)_2SO_4$、20%左右的$(NH_4)_2CO_3$或0.02*M*热硝酸(60℃)。反萃的主要反应为：

$$\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}+nSO_4^{2-}\rightleftharpoons$$

$$2\overline{TBP}+UO_2(SO_4)_n^{2(n-1)-}+2NO_3^-$$

$$\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}\xrightarrow{\text{热稀硝酸}}2\overline{TBP}+UO_2(NO_3)_2$$

$$\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}+3(NH_4)_2CO_3\rightleftharpoons$$

$$2\overline{TBP}+(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3+2NH_4NO_3$$

用硫酸或硫酸盐溶液反萃时，反萃效率随硫酸根浓度的增大而增大，但随硝酸根浓度的增大而下降。要完全抑制硝酸根的影响，须使$SO_4^{2-}/NO_3^-\geqslant 1$（克离子比）。用20%硫酸铵反萃时，存在试剂配制麻烦，产品质量波动大，结晶母液硫酸根、硝酸根含量大难处理等问题，故一般不采用20%硫酸铵作反萃剂。用0.02*M*热稀硝酸反萃虽比5%硫酸的反萃效率低些，但产品质量高，还能节约硫酸和氨水。

TBP萃铀工艺流程如图10.7所示。操作时萃取原液经稀释，

调节盐析剂浓度，使铀浓度为10克/升左右，硝酸根浓度110～120克/升，除去悬浮物。有机相为5～10%TBP磺化煤油溶液，O:A=1:2，使TBP饱和度达85～90%。萃余液铀浓度小于5毫克/升，室温操作，饱有冲洗相比O:A=10:1，以除去夹带的水相、固体颗粒和部分杂质。用4%硫酸再加部分重铀酸铵沉淀母液作反萃剂，反萃相比O:A=3～4:1，反萃剂中硫酸根浓度为100克/升左右，硫酸浓度40克/升，$SO_4^{2-}/NO_3^- > 1$，反水中铀浓度大于30克/升，$Fe/U < 2\times10^{-4}$（重量浓度比）。反萃后的贫液有中铀浓度小于50毫克/升。萃余液和反水中夹带的有机相用煤油捕收。

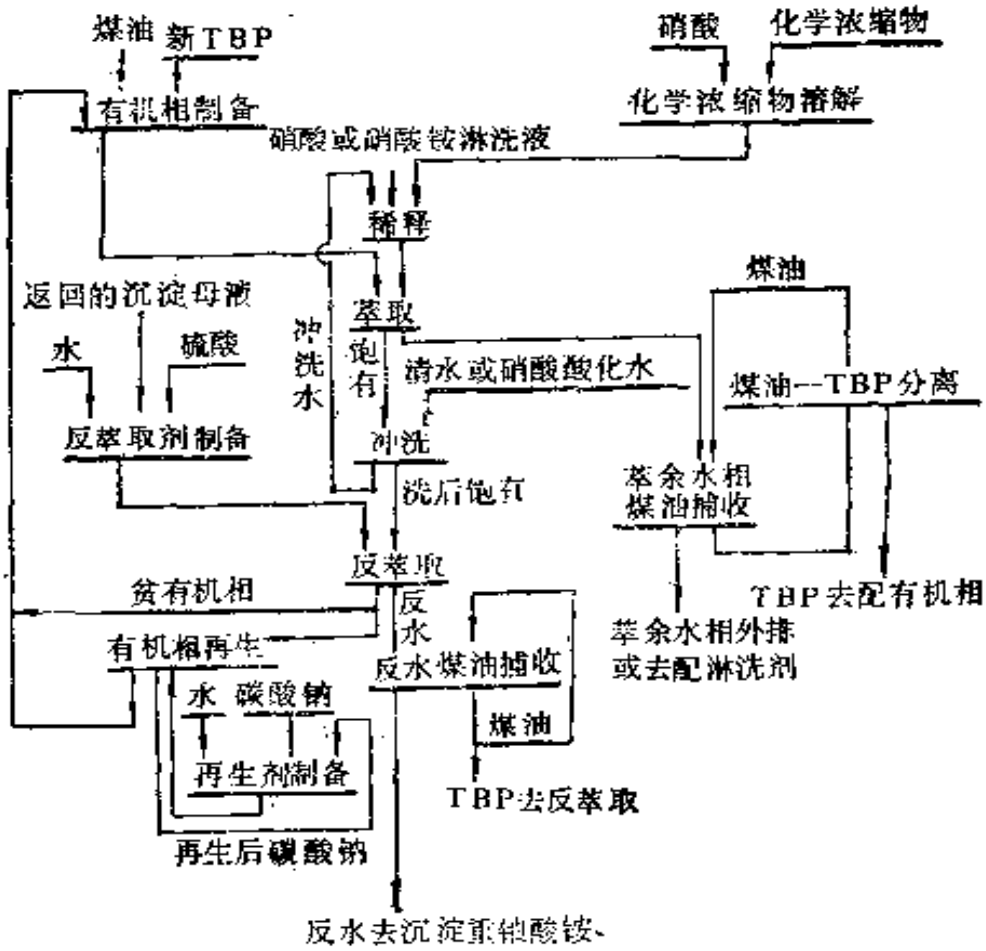


图 10.7 TBP萃铀工艺流程

用30～50克/升碳酸钠溶液洗涤有机相可除去TBP降解产生的一丁酯和二丁酯，使有机相再生。

10.4 铀化学精矿的生产

50年代初期采用化学沉淀法直接从铀矿浸出液中沉淀铀，所

得铀化学精矿品位低、杂质含量高，铀的回收率低，试剂耗量大，成本高，后来逐渐采用离子交换法和萃取法净化浸出液，然后从淋洗液或反萃液中沉淀铀化学精矿。有的工厂直接从铀矿碱浸液中沉淀铀。沉淀所得的铀化学精矿俗称为黄饼，一般含铀40～70%，为中间产品，须进一步精制除杂才能获得核纯产品。目前，有的厂采用淋-萃流程处理铀矿浸出液，用结晶反萃法制得核纯的三碳酸铀酰铵产品。

从含铀液中生产铀化学精矿可分为从酸性液和碱性液中沉淀铀两种类型。

10.4.1 从酸性含铀液中沉淀铀

铀矿酸浸所得浸出液经离子交换或溶剂萃取净化后所得淋洗液或反萃液，通常是铀浓度较高的酸性液，每升溶液铀含量为几克至几十克，还含少量的铁、铝、钼、钒、磷等杂质。工业上常用碱中和的方法制取铀化学精矿或纯的重铀酸铵产品。常用氨水、苛性钠、石灰和氧化镁等作碱沉淀剂。氨水从硫酸铀酰液中沉铀的主要反应为：

$$H_2SO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2UO_2SO_4 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Fe(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

铀的沉淀率、沉淀物的质量和物理性能决定于沉淀pH值、温度、沉淀时间、搅拌强度、原液组成及沉淀剂类型等一系列因素。沉淀pH值是影响铀沉淀率和产品质量的主要因素。生产上沉淀终了pH值应控制在7.0左右，沉淀剂应缓慢地加入，使pH值逐渐升至7.0，这有利于控制和获得较粗的沉淀物。分段控制pH值进行连续沉淀时，各段pH值是否适当对产品中硫酸根含量有很大影响。如沉淀pH值分2～2.5，4.5～5，6.5～7.0三段控制时，产品中硫酸根含量可高达11～13%，若pH值改为2～2.5，6.5～6.8，6.8～7.0三段控制时，产品中硫酸根含量可降至1～

3%。这是由于在pH＝4～6的范围内易生成碱式硫酸铀酰$(UO_2)_2SO_4(OH)_2\cdot 4H_2O$沉淀的缘故，故应避免此pH值范围，以降低产品中的硫酸根含量。有时也可采用分步沉淀法，如先中和至pH＝3～3.5以除去大部分铁和硫酸根及部分磷、钒等杂质，然后中和至pH＝7.0，但分步中和时需增加固液分离作业、实践中较少采用。沉淀温度一般为50～65℃，沉淀时间一般大于2小时，搅拌强度应适当，否则易将沉淀颗粒打碎。

沉淀剂类型对沉淀率，沉淀物质量和物理性能的影响较大。工业上常用氨水作沉淀剂，因其价廉易得，使用方便，不污染产品，利于后续工序处理。其缺点是氨含量一般仅20～25%，且含相当数量的碳酸根，它会降低铀的沉淀率，增加铀在母液中的损失。石灰和氧化镁虽价廉易得，可得粗粒易过滤的沉淀物，但其反应速度慢，产品易被未反应完全的石灰、氧化镁所污染。因此，石灰、氧化镁只用于制取铀的粗化学精矿。苛性钠的价格较高，腐蚀性强，易吸收空气中的水和二氧化碳，易生成难过滤的泥状物。因此，生产中较少采用，有时只用于运输较困难的边远地区。

原始料液中的铀浓度愈高，沉淀剂的耗量愈少，铀的沉淀率愈高，质量也愈高。料液中切忌含有能与铀生成可溶性络合物的阴离子杂质（如F^-、CO_3^{2-}等），这些阴离子严重降低铀的沉淀率。为了降低沉淀剂耗量，沉淀母液可部分返回用于配制淋洗剂或反萃剂，返回的比例应通过试验决定，以免杂质离子积累，降低淋洗率和反萃率。

10.4.2 从碱性液中沉淀铀

铀矿碱浸液、碳酸钠淋洗液和反萃液中的杂质含量较相应的酸性液要低得多，从这些溶液沉淀铀可用碱分解法和酸分解法。

10.4.2.1 碱分解法沉淀铀

碱分解法是从碱性液中沉铀的主要方法。三碳酸铀酰络合物仅在弱碱性介质中才稳定，若pH值大于11.6时会分解析出重铀酸盐沉淀：

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$2Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NaOH =$$

$$Na_2U_2O_7 \downarrow + 6Na_2CO_3 + 3H_2O$$

碱分解工艺流程如图10.8所示。碱分解温度一般为70～90℃，以得到易过滤的沉淀物。苛性钠过量5～6克/升（有时达20克/升）。此法所得母液中的铀含量较高（约0.1克/升）。母液再生后可返回浸出作业，以提高铀的回收率。母液再生反应为：

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

碱分解法仅适用于碳酸钠和碳酸氢钠浓度不高，钒浓度较低及铀浓度较高（[U]＞2.5克/升）的碱性液。当溶液中V_2O_5含量达2～3克/升时，碱分解沉铀失效。此时应设法将钒除去或采用其他方法回收铀。含钒碱性液中加入硫酸铅或硫酸亚铁时可除去钒：

$$PbSO_4 + 2NaVO_3 = Pb(VO_3)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$FeSO_4 + 2NaVO_3 = Fe(VO_3)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

固液分离可使铀钒分离，然后从滤液中回收铀。硫酸加热溶解$Pb(VO_3)_2$和$PbCO_3$等沉淀物，可得到红饼（$V_2O_5 \cdot nH_2O$）：

$$2Pb(VO_3)_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{pH=2.5} V_2O_5 \cdot nH_2O \downarrow + PbSO_4$$

10.4.2.2 酸分解法沉淀铀

含铀碱性液用硫酸酸化至pH＝3～4时的反应：

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + 3H_2SO_4 =$$

$$UO_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 \uparrow + 3H_2O$$

加热煮沸溶液赶除二氧化碳，此时铀及所有杂质均转入溶液中，再用碱中和至pH＝6.5～7.0，铀定量沉淀析出，其工艺流程如图10.9所示。该流程适于处理不含钒的碱性液。

若含铀碱性液含大量的钒时，用硫酸酸化至pH＝6时会沉淀

析出黄饼（$NaUO_2VO_4 \cdot nH_2O$）：

$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + NaVO_3 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{pH=6.0} NaUO_2VO_4 \cdot nH_2O + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 + 2H_2O$$

超过$NaUO_2VO_4 \cdot nH_2O$分子量的钒仍留在溶液中，固液分离后，再用硫酸将滤液酸化至pH＝2.5，此时留在滤液中的钒呈红饼析出：

$$2NaVO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{pH=2.5} V_2O_5 \cdot nH_2O + Na_2SO_4$$

所得黄饼为铀钒化学精矿，可与碳酸钠、氯化钠和木屑熔合，使钒转变为水溶性的钒酸钠，使铀转变为不溶于水的二氧化铀：

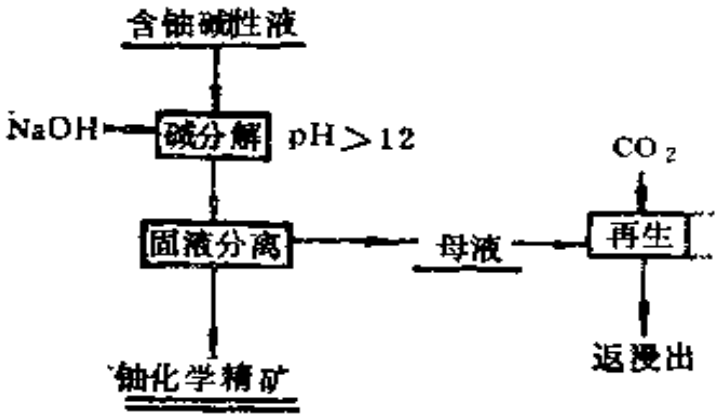


图 10.8　铀碱性液碱分解流程

$$NaUO_2VO_4 + Na_2CO_3 = NaVO_3 + UO_2 + Na_2O + CO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2$$

水浸熔合物可使铀钒分离。

有时也可采用酸分解-过氧化氢沉淀法从碱性液中回收铀。此时先用硫酸酸化至pH＝2.0，加热破坏碳酸根，然后加入过氧化氢沉铀：

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + nH_2O = UO_4 \cdot nH_2O\downarrow + 2H^+$$

随反应的进行用氨调节介质pH＝3.4，可得过氧化铀沉淀。该产品形态铀含量高（72～76%），钒、钼、钾、钠、钙、铁、硫酸根等杂质含量低，密度大（比氨沉法大1.25倍），易过滤洗涤，

母液铀含量低（小于2毫克/升），但过氧化氢价格较高，故其应用受限制。

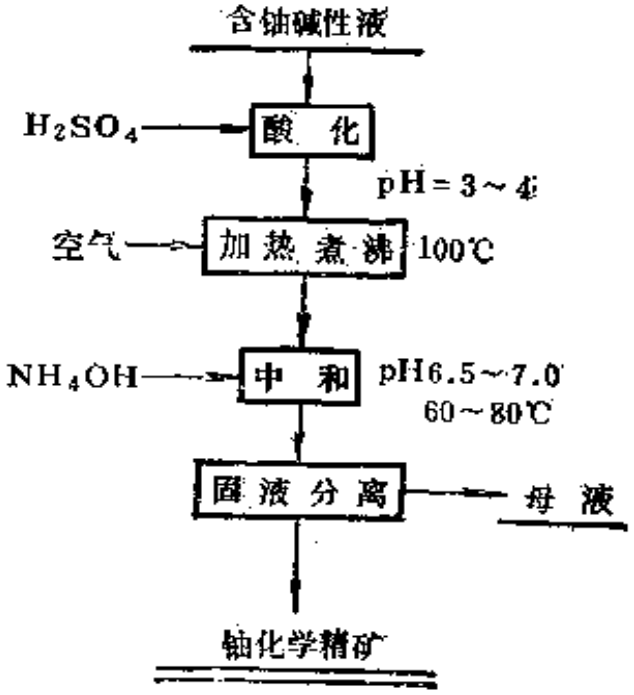


图 10.9 铀碱性液酸分解流程

11 铜矿物原料的化学选矿

11.1 概述

铜在地壳中的含量仅占0.01%，并不比分散性稀有金属的含量多，但铜常富集为分布较广的铜矿床。自然界中已发现有200多种铜矿物，具有工业价值的大约只有15种，可将其分为硫化铜矿物和氧化铜矿物两大类。根据铜矿石中氧化铜矿物中的铜含量占矿石中总铜含量的百分数（称矿石的氧化率），可将铜矿石分为硫化矿（氧化率小于10%）、氧化矿（氧化率大于30%）和混合矿（氧化率介于10%至30%）三类。硫化铜矿物的可浮性较好，常用浮选法处理硫化铜矿。氧化率较小且氧化铜矿物的可浮性较好的氧化矿和混合矿也可用浮选法处理而得到铜矿物精矿。由于氧化铜矿物的可浮性较差，尤其当矿石中的铜呈难浮的硅孔雀石、赤铜矿及呈被氢氧化铁、铝硅酸锰所浸染的铜矿物或呈结合铜形态存在，铜矿物嵌布粒度极细，结合铜含量高，矿泥含量高时，用浮选法处理很难得到理想的技术经济指标，此时可用化选方法回收其中的铜。因此，浮选法是处理铜矿物原料应用最广和最成熟的方法，只有通过试验确认实属难选的铜矿物原料、用浮选法无法得到满意的技术经济指标时才考虑采用化选方法处理，并应考虑采用联合流程以得到最佳的技术经济指标。

处理难选铜矿物原料时，化选方法的选择主要取决于矿石中铜的物相组成、围岩特性和矿石结构构造等因素。若脉石为酸性岩，铜矿物为次生铜矿物时可用稀硫酸分解矿石；若矿石中除次生铜矿物外还含有相当量的硫化铜矿物和自然铜时，则宜采用氧化酸浸（热压氧酸浸、高价盐浸、细菌浸出）或氧化焙烧-酸浸的方法分解矿石。若脉石主要为碱性岩，铜呈次生铜矿物和金属铜存在时可用一般氨浸法分解，若还含相当量的硫化铜矿物时可用

热压氨浸法分解。若矿石中铜呈难分解的硅酸铜或结合铜形态存在时，可用还原焙烧-氨浸或离析法处理。根据分解铜矿石所得浸液的特性和对产品形态的要求，可分别采用铁置换法、沉淀-浮选法、直接电积法、萃取-电积法和蒸馏-沉淀等方法从浸液中回收铜，离析铜一般采用浮选法回收。浸出时可据矿石特性和具体条件分别采用渗滤槽浸、地浸、堆浸或各种搅拌浸出的工艺。因此，用化选法处理难选的铜矿物原料时，主要的是选择适宜的分解方法。

11.2 酸法浸出铜矿物原料

可用稀硫酸作浸出剂处理硅酸盐型的难选氧化铜矿石。若除氧化铜矿物外还含相当量的硫化铜矿物，则宜采用氧化酸浸法分解矿石。由于细菌浸出仍属硫酸体系，放在酸浸法一起讨论，但高价盐浸属盐酸体系，另分节讨论。酸浸一般在常压下进行，据难浸程度可加温或不加温，固液比一般为1:1～2，铜呈硫酸铜形态转入浸液中，常用铁置换法、沉淀-浮选法、萃取-电积法回收浸液中的铜。

11.2.1 一般酸法浸出

11.2.1.1 酸浸-沉淀-浮选法

铜矿石中碳酸盐脉石含量少，铜矿物可浮性差时可用此工艺。它一般包括碎磨、浸出、沉淀、浮选等作业。其特点是可采用较粗的磨矿细度、较稀的浸出剂，浸出矿浆不用固液分离，未分解的硫化铜矿物和贵金属可与沉淀铜一起浮选回收，与直接浮选法比较可得较高的铜精矿品位和铜回收率。此工艺在国外获得了广泛的应用（如美国比尤特选厂）

浸出前碎磨作业的最终粒度视矿石嵌布特性而异，一般粒度上限约1毫米。若含难分解的硫化铜矿物和贵金属时，应将其磨至适于浮选的粒度。近年来趋向于采用泥砂分开处理的流程，即先将矿石碎至8毫米，泥砂分开处理，矿泥用酸浸，矿砂可先浸后浮或只用浮选法处理。

高的酸度（pH＝1）。O-3045的选择性较好，但平衡时间较长，适用于细菌浸铜液和贫铜液。用肟类螯合剂萃铜时，通常采用废电解液进行反萃，反萃液含铜可达50克/升左右，然后采用不溶阳极电积法得电铜。反萃有机物可返回萃取作业循环使用。

酸浸-萃取-电积法在国外有不少生产厂，如美国蓝鸟矿氧化矿堆浸，浸液含铜4克/升、铁22克/升和硫酸3～5克/升，用Lix 64萃铜，电积产铜18.2吨/日，纯度达99.9%。巴格达公司德新铜矿用稀硫酸浸出，浸液含铜1克/升，经三级萃取三级反萃，产电铜7000吨/年。

国内对铜矿的酸浸-萃取-电积工艺进行了试验研究，如国内某矿为露采氧化铜矿，原生矿泥含量高，－60目占17%，铜矿物以孔雀石为主，含少量蓝铜矿、自然铜、赤铜矿，氧化率达95%，结合铜占10～20%。铁矿物以磁铁矿为主，其次为赤铁矿和部分褐铁矿。脉石矿物主要为石英、粘土物质。原设计采用硫化-浮选法回收铜矿物，用磁选法回收铁矿物，但金属流失严重，铜回收率为80%左右，浮选药耗大，成本高。采用酸浸-萃取-电积工艺进行了试验，原矿磨至55%－200目，在酸耗为70千克/吨条件下进行两段常温酸浸、四段逆洗，铜的浸出率达90%，其中自由氧化铜浸出率达99%，结合铜浸出率为40%，硫化铜浸出率为47%，渣中铜含量为0.3%左右（原矿含铜2～3%）。浸液用20%N-531磺化煤油有机相进行2～5级萃取，萃取率达98%以上。负载有机相用废电解液进行4～5级反萃，可得铜含量约40克/升的富铜液，电积可得合格电铜。与浮选流程比较，磨矿细度由80%－200目降至55%－200目，浸出率较浮选回收率提高8%，尾矿铜含量由0.9%降至0.3%，可节省浮选药剂和直接得电铜，改善了劳动条件。现厂拟将此流程处理浮选尾矿，并进行了半工业试验，以提高铜的总回收率。

11.2.2 细菌浸出

细菌浸出可用于处理硅酸盐型或碳酸盐含量较少的难选氧化铜矿、混合矿、贫矿、表外矿、废石、尾矿、含铜炉渣和采空区

及废矿井中的残矿等，且常用渗滤槽浸、堆浸或就地浸出的方法直接得到澄清的含铜溶液，再用铁置换法、沉淀-浮选法或萃取-电积法等从铜浸液中提铜。如我国某矿采用渗滤槽浸法处理重选老尾矿得到含铜、铀的澄清浸出液。浸液流经强碱性阴离子交换柱提铀，流出液进入铁置换池用铁屑置换铜。置后液返回菌液再生池，经鼓气再生后返回浸出循环使用。吸附流出液铜含量约1.5～2克/升，控制pH＝1.5～2.0，置换铁耗为铜理论量的2～2.5倍，置换时间一般为6小时。铀的总回收率约75～80%，铜的总回收率为70～75%（其中浸出率为75～80%，置换率为90～95%），海绵铜品位为60～65%，酸耗为40～45公斤/吨，铁耗为2.5吨/吨铜。海绵铜送冶炼厂精炼或氧化焙烧后，采用酸溶-电积法生产电铜。铁置换法劳动条件差，流程长，已逐渐被萃取-电积法所代替。

国内某矿属沉积铜矿床，原生铜矿经后期次生淋滤富集形成可采矿体，铜矿物以次生硫化铜为主，铜矿物中次生硫化铜（主要为辉铜矿）占79%，原生硫化铜占9%，氧化铜占12%。脉石以长石、石英为主。该矿采用氧化铁硫杆菌进行渗滤池浸，生产流程如图11.1所示。生产实践表明，采用图示条件浸出时，约50%的铜的浸出速度较快，其余50%的浸出速度较慢。为适应这一特点，生产中采用浸出初期大量放液以加速浸出，浸出后期采用休闲和翻晒矿的方法以加速硫化铜矿物的氧化，同时为满足后续萃铜要求，浸出后期相应降低浸矿剂的酸度以提高浸液的pH值。采用9个渗浸池轮流渗浸以保证浸液中铜含量较恒定，浸矿周期为60～90天，铜浸出率为79.5%，其中原生硫化铜为42.9%，次生硫化铜为77.4%，氧化铜为93.6%。浸液经澄清砂滤后用7% N-510 200#溶剂油溶液进行四级逆萃，萃取率为85%。负载有机相铜含量为1.4克/升，采用含硫酸200克/升和含铜40克/升的废电解液进行三级反萃，反萃率达99%。富铜液组成（克/升）为：Cu45、$H_2SO_4$200，Fe6.5。进行不溶阳极电积可得一级电铜。电积时以含锑8%的铅锑合金板为阳极，不锈钢板为阴极，槽压为1.9～

2.1伏，电流密度为111安/米^2，同极距为100毫米，富铜液流量为5.6升/分。存在的主要问题是有机相损失大，萃取率低，电解液铁积累等问题，有待进一步研究以提高经济效益。

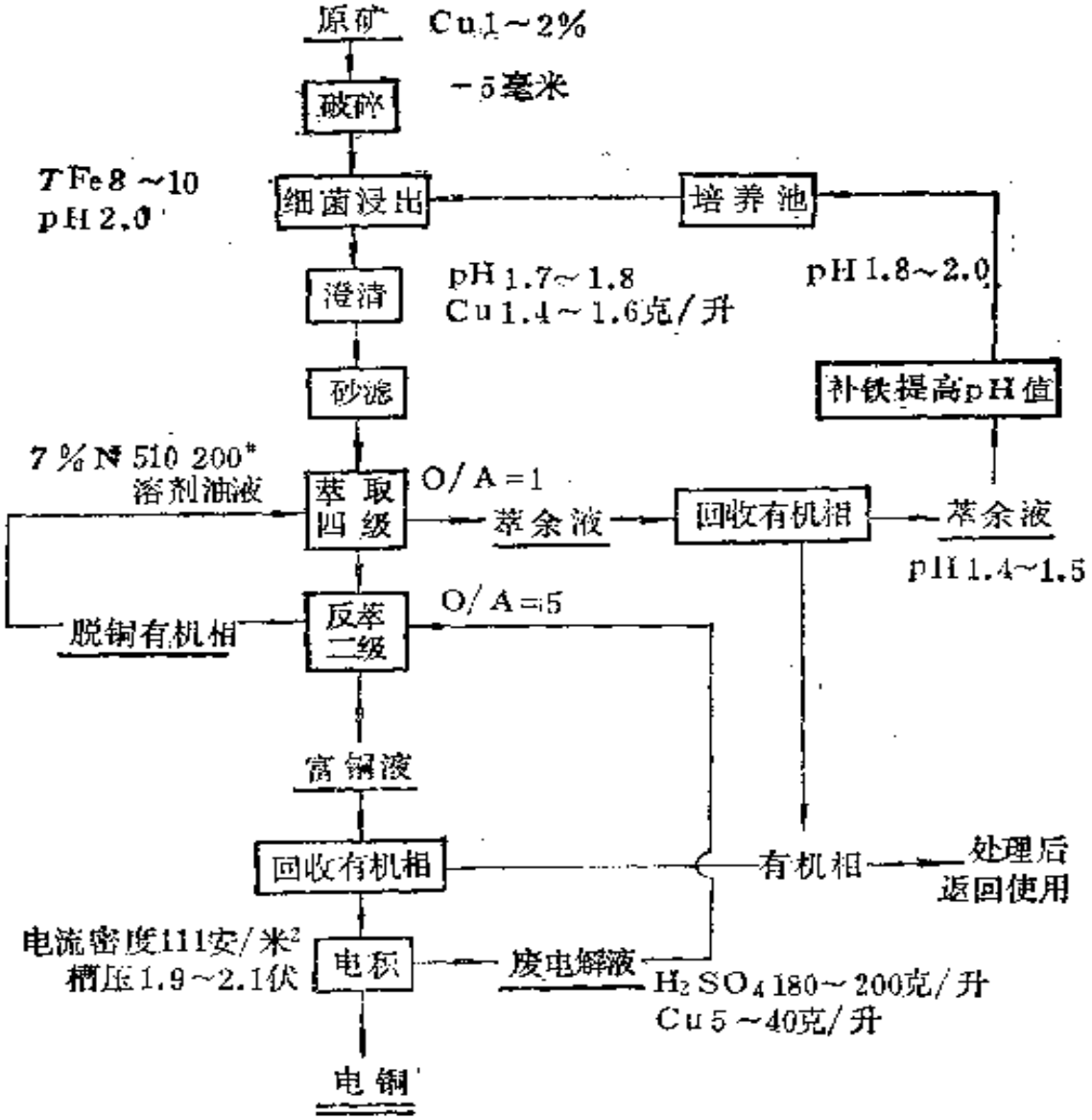


图 11.1 某矿细菌浸出-萃取-电积生产工艺流程

11.3 氨浸铜矿物原料

氨浸法处理氧化铜矿石已有60多年的历史，它不仅适于处理氧化铜矿石，而且还可处理硫化铜，复杂硫化铜、铜炉渣，尾矿和其他含铜物料。热压浸出和萃取工艺的应用为氨浸法处理难选氧化铜矿开辟了新的途径。据氨浸中发生的主要反应，可将铜矿

物原料氨浸分为一般氨浸、氧化氨浸和还原焙烧－氨浸等类型。若铜矿物为次生铜矿，脉石为碳酸盐，可用一般氨浸；若除次生铜矿物外，还含有金属铜和原生硫化铜矿物，可采用氧化氨浸；若铜呈难浸的硅酸铜或结合铜形态存在，直接氨浸效果差，宜用还原焙烧-氨浸法处理。

国内某矿为一储量大的氧化铜矿，全矿区80%以上为氧化矿，仅在矿体中部和深部出现少量的混合矿，主要铜矿物为孔雀石（占80%以上），其次为硅孔雀石和其他氧化铜矿物，尚含少量的斑铜矿、黄铜矿和微量的自然铜。脉石绝大部分为白云石，绿泥石及粘土矿物，个别矿体含有大量的碳质和泥质。原矿品位一般为0.6～0.8%。铜物相分析如表11.1所示，由于大部分氧化铜矿物呈极细网脉状或显微网脉状出现于白云石、石英、绢云母等脉石晶粒界面、颗粒间隙和解理裂纹中，网脉宽一般为0.015～0.002毫米，部分铜矿物被褐铁矿所包裹。氧化铜矿物的这种"显微分散状态"的赋存特征使铜矿物难于机械解离，是造成该矿石难选的主要原因。结合率高达10～47%，氧化率为30～82%，硫化铜矿物呈细粒极不均匀嵌布也是该矿石难选的重要因素。现厂

表 11.1 铜物相分析结果

项　　目	总　铜	结合氧化铜	游离氧化铜	活性硫化铜	惰性硫化铜	氧化率
含量（%）	0.619	0.108	0.382	0.109	0.030	77.53
分布率（%）	100.00	32.00	45.53	17.62	4.85	

采用硫化-浮选法得的铜精矿品位为8%左右，铜回收率约70%，药剂耗量相当大。国内有关单位对此矿石的处理作过多方案试验研究，证明采用直接热压氨浸法可使这种低品位难选铜矿的铜浸出率达90%以上。该矿处理量为100吨/日的中间工厂试验流程如图11.2所示，它由碎磨、浸出、固液分离和蒸馏四个工序组成。试样含铜0.85%、含硫0.173%、氧化率70%。矿石破碎后与

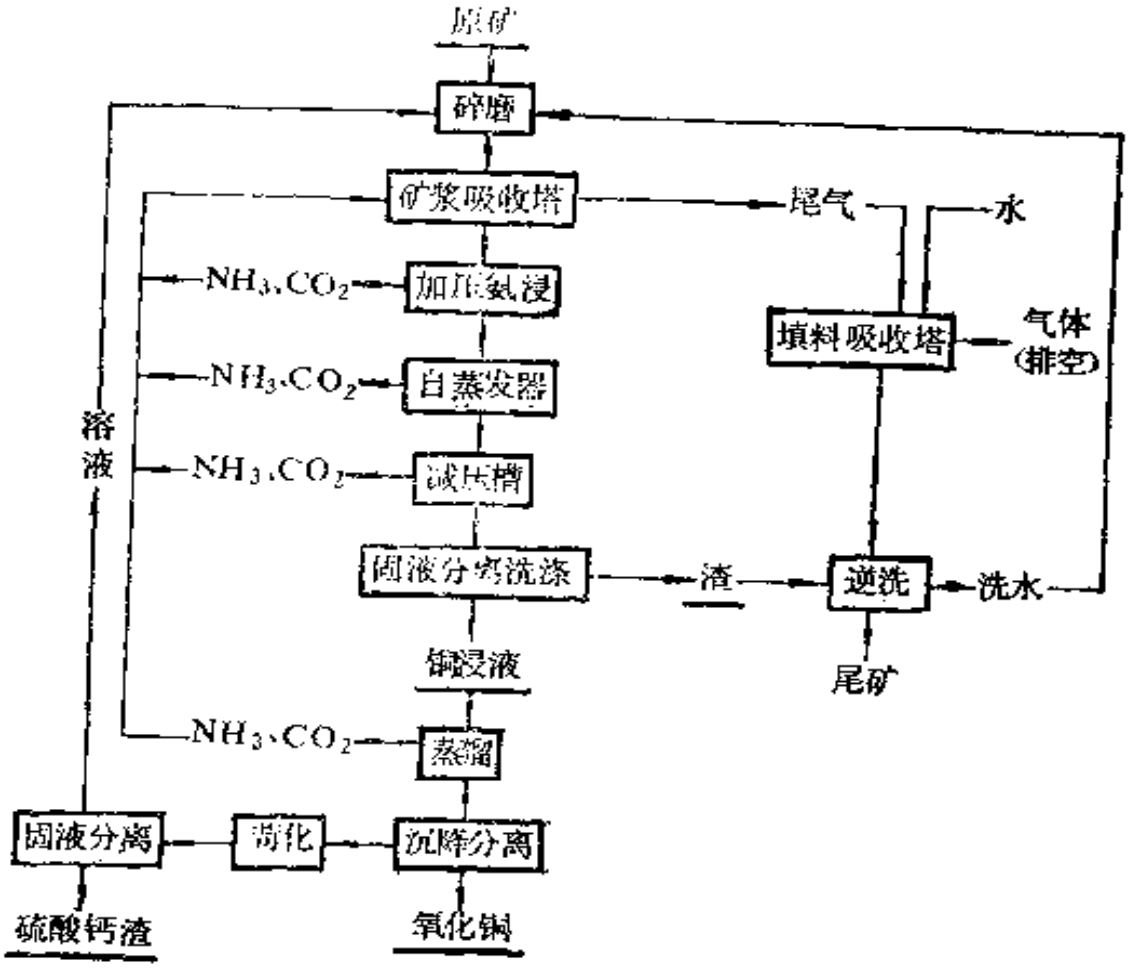


图 11.2 某矿100吨/日中间工厂热压氧化氨浸试验流程

返回的含铜、二氧化碳和氨的稀溶液一起磨至55%－200目，＋0.2毫米粒级含量小于25%，溢流浓度为55%左右，然后进入矿浆吸收塔连续吸收来自热压浸出泊槽、自蒸发器、减压槽和蒸馏釜出气中的二氧化碳和氨，经补氨后试剂浓度达NH_3 8.5～10.2%，CO_2 5.5～6.6%，然后经高压泥浆泵压经矿浆加热器加热后送入多层泊槽，在120℃和10.13×10^5～20.26×10^5 Pa通空气进行热压氧化氨浸，浸出时间为2.5小时。浸出过程的主要反应为：

$$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2+6NH_3+(NH_4)_2CO_3$$
$$=2Cu(NH_3)_4CO_3+2H_2O$$

$$2Cu_5FeS_4+40NH_3+2CO_2+18\frac{1}{2}O_2+nH_2O$$
$$=8Cu(NH_3)_4SO_4+2Cu(NH_3)_4CO_3+Fe_2O_3\cdot nH_2O$$

从泊槽底部出来的浸出矿浆经自蒸发器、减压槽降温降压，释放出的氨、二氧化碳和水蒸气返回矿浆吸收塔，降温降压后的矿浆用浓缩机进行固液分离和逆流洗涤，澄清液送蒸馏釜蒸氨得氧化铜。蒸馏母液进行沉化可得铜含量为10%的硫酸钙渣，可回收与硫酸根结合的部分氨。过程反应为：

$$Cu(NH_3)_4CO_3 \xrightarrow{\triangle} CuO + 4NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{\triangle} CaSO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

逆流洗涤得的洗水可返回磨矿作业或吸收塔。此工艺铜浸出率达90%左右（其中游离氧化铜浸出率大于95%，结合铜浸出率约85%，活性硫化铜浸出率约95%，惰性硫化铜浸出率约80%），与原浮选流程比较，至获得电铜的铜总回收率可提高10%以上。

国内某厂采用还原焙烧-氨浸法处理氧化脉锡矿选厂重选含铜尾矿，铜矿物主要为呈微粒包裹体或离子状态存在于氧化铁中的结合铜，这种结合氧化铜约占总铜的70%，尚有少量的砷钙铜矿和微量的孔雀石、蓝铜矿。锡呈锡石存在，铁主要为褐铁矿及少量的赤铁矿。脉石主要为方解石，其次为石英。从矿石性质可知，该尾矿不宜酸浸或浮选，浮选回收率仅30%左右。采用离析法需消耗大量食盐，且产品需进一步处理。常温常压下直接氨浸，铜的浸出率小于20%。160℃时热压氨浸时铜的浸出率为75%左右。若采用还原焙烧-常压氨浸，铜的浸出率达88%左右，且焙烧可改善锡的可选性，锡的回收率可提高6～7%。该厂生产流程如图11.3所示。锡重选含铜尾矿水采水运至浓缩机脱水，底流送回转窑干燥至含水量小于5%，然后与占矿石重4%的褐煤粉混合在750～850℃条件下于回转窑中进行还原焙烧，使矿石中大部分结合铜转变为游离氧化铜，少部分被还原成金属铜：

$$3(CuO\cdot Fe_2O_3) + C = 3CuO + 2Fe_3O_4 + CO$$

$$3(CuO\cdot Fe_2O_3) + 4CO = 3Cu + 2Fe_3O_4 + 4CO_2$$

还原焙烧窑为顺流操作。窑尾有几米长的冷却段，焙砂用螺旋运输机送至骤冷槽与返回的稀铜氨液调成液固比为2.3:1的矿浆，用泵送至机械搅拌充气涡轮浸出槽进行浸出。浸出分三段进行，每

11.4 高价盐浸出铜矿物原料

原料中含原生硫化铜矿物时，酸浸或氨浸的铜浸出率较低，若先氧化焙烧而后酸浸或氨浸又将产生空气污染。为消除空气污染、改善劳动条件和提高铜浸出率，可用高价盐浸出法处理。常用的高价盐为氯化铁或氯化铜的盐酸溶液。

11.4.1 氯化铁浸出法

氯化铁是高价盐中较好的氧化剂之一，适当调节控制浸出条件即可选择性浸出某些硫化矿物。

国内某钨矿采用氯化铁溶液从重选和浮选溢流沉砂中浸铜，工艺流程如图11.4所示，沉砂组成列于表11.2中。浸出条件为：物料粒度90%－200目，氯化铁浓度大于100克/升，106℃(沸腾)，浸出2～3小时，浸出终了Fe^{3+}20～30克/升。试验表明，液固比影响小，但须保证液中Fe^{3+}浓度。浸出终了铜主要呈Cu^{2+}形态

表 11.2 重选和浮选溢流沉砂化学组成

成　分	Cu	WO_3	Zn	Sn	Fe	As	S
含量 (%)	6.07	17.97	3.20	0.35	11.50	3.60	29.66

存在于浸液中。还原浸出时以溢流沉砂作还原剂，浸出终了溶液中Fe^{3+}含量约4克/升，铜主要呈低价形态存在。还原浸渣返第一段进行氧化浸出，浸液送后续处理。由于沉砂中含毒砂，浸出时会生成氯化砷，应加强通风，注意安全。浸出作业在内衬5毫米厚橡胶层及50毫米厚的铸石板的复合防腐层的反应槽中进行，搅拌轴内衬橡胶外衬环氧呋喃玻璃钢。两段浸出后的浸液和浸渣组成列于表11.3中。

为了从浸液中提铜，该矿曾作过多方案对比试验。由于浸液中砷含量较高（1.5～4.5克/升），即使在较低电流密度下(D_K=200安/米^2)电积沉铜的质量差，电铜含铜量仅60～80%，且隔膜

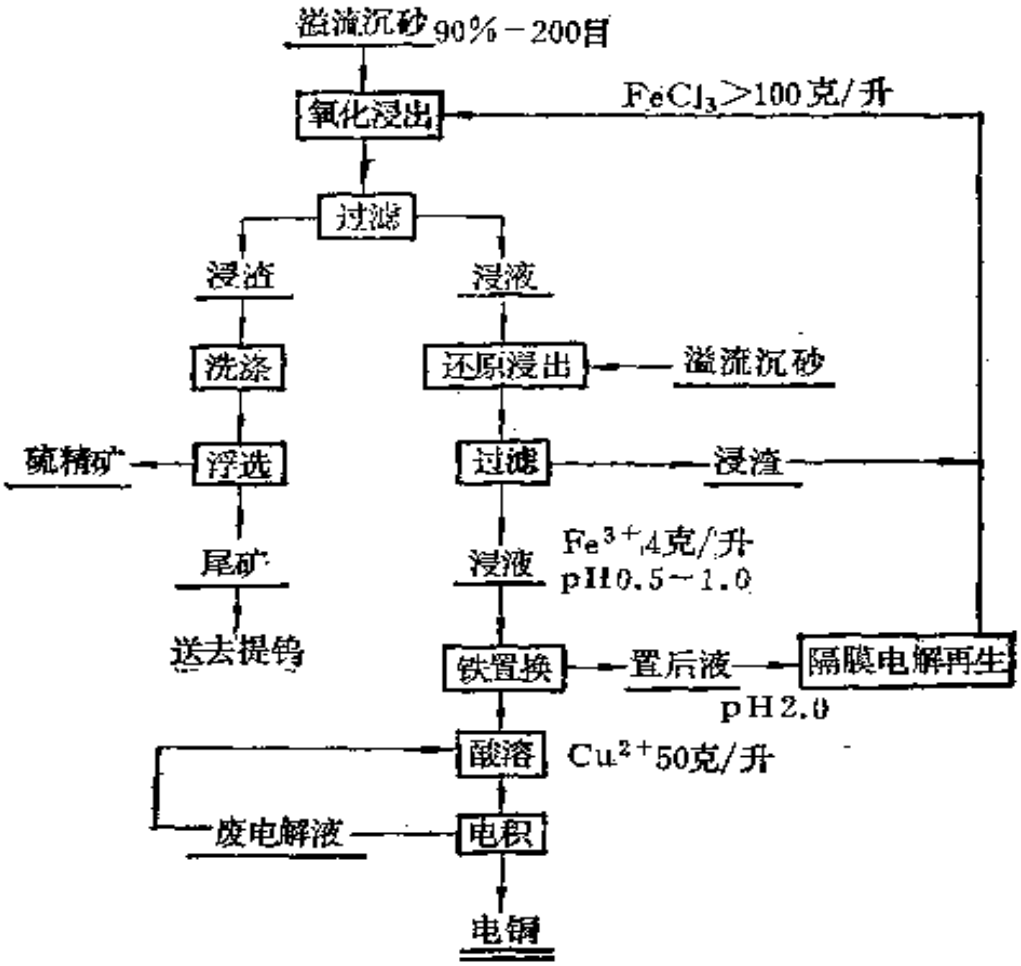


图 11.4　某钨矿三氯化铁从溢流沉砂中浸铜工艺流程

表 11.3　两段浸出后浸液和浸渣的化学组成

元　素	Cu	Zn	Fe	As	Sn	注
浸液(克/升)	30.51	20.70	195.5	4.70	0.70	锡为硫化锡
浸渣（%）	0.1	0.08	5.95	0.72	0.011	
浸出率（%）	92.5	98.86	76.5	91.3	98.57	

电积沉铜的槽压较高，电能消耗大，会析出剧毒的氢化砷气体。因此，该矿采用铁屑沉铜，所得海绵铜洗净滤干后再在鼓风条件下直接溶于返回的废电解液中，溶解至余酸为3～5克/升时终止，可得铜含量50克/升的含铜液，送去电积可得合格电铜。

置后液中主要含氯化锌和氯化亚铁，多次循环后会产生锌

积累，影响浸出效果。试验时曾采用N-235萃取脱锌，有机相为25%N235、20%TBP和55%磺化煤油。为了降低铁的萃取率，应控制置后液中氯离子的含量。一般水相含Fe^{2+}120～130克/升，pH＝1～1.5，萃取相比(O/A)为0.5～1：1，负载有机相用水洗涤(O/A＝1：1)以洗去Ca^{2+}、Fe^{2+}，然后用5%硫酸(或5%碳酸钠)进行反萃(O/A＝1：1)。从反萃液中回收锌。反萃有机相用2*N*盐酸再生(O/A＝0.5：1)后返回萃取作业。萃取温度为40℃，在混合-澄清器中进行。

该矿采用隔膜电积法再生氯化铁，初期再生时生产部分铁粉，现阴极室补加稀盐酸，完全不加氯化亚铁溶液，故只在阳极室再生氯化铁。再生条件为：阴极液为稀盐酸，pH＝1.5～2.2，阳极液含Fe^{2+}130～150克/升，pH＝1.5～2.0，终点时阳极液含Fe^{2+}小于10克/升，温度小于65℃，槽压为5～7伏左右。再生后的氯化铁溶液返至浸出作业，若铁量不足可用稀盐酸溶解铁屑的方法补充。

该矿拟用萃取-电积工艺代替置换沉铜工艺，萃余液用空气氧化法再生氯化铁，负载有机相用废电解液反萃，从而形成独立的氯化铁系统和硫酸铜系统，预计改进后的流程较合理。

国外浸出硫化矿主要也是采用氯化铁作浸出剂，这里仅简单地介绍杜瓦尔公司的克利尔法和塞浦路斯公司的改进的塞梅特法。克利尔法的工艺流程如图11.5所示，该流程将氧化浸液进行两段还原，第一段采用硫化铜精矿作还原剂，在密闭容器中进行，温度为107℃。固液分离后的溶液在107℃下用海绵铜将剩余的高铜还原为亚铜离子。两段还原后的溶液（含CuCl、$FeCl_2$、NaCl）经热交换器使温度升至55℃，固液分离除去悬浮物，溶液进隔膜电解槽电解得电铜，在阳极再生$CuCl_2$。电解废液含$FeCl_2$、NaCl及$CuCl_2$，送入再生段，在107℃下通入压力为2.85×10^5Pa的空气或氧，使$FeCl_2$氧化为$FeCl_3$，$CuCl_2$可起催化作用，系统中过量的铁（呈$Fe(OH)_3$）、硫酸盐及其他杂质同时沉淀析出。再生后的溶液返至氧化浸出段浸出一段还原浸

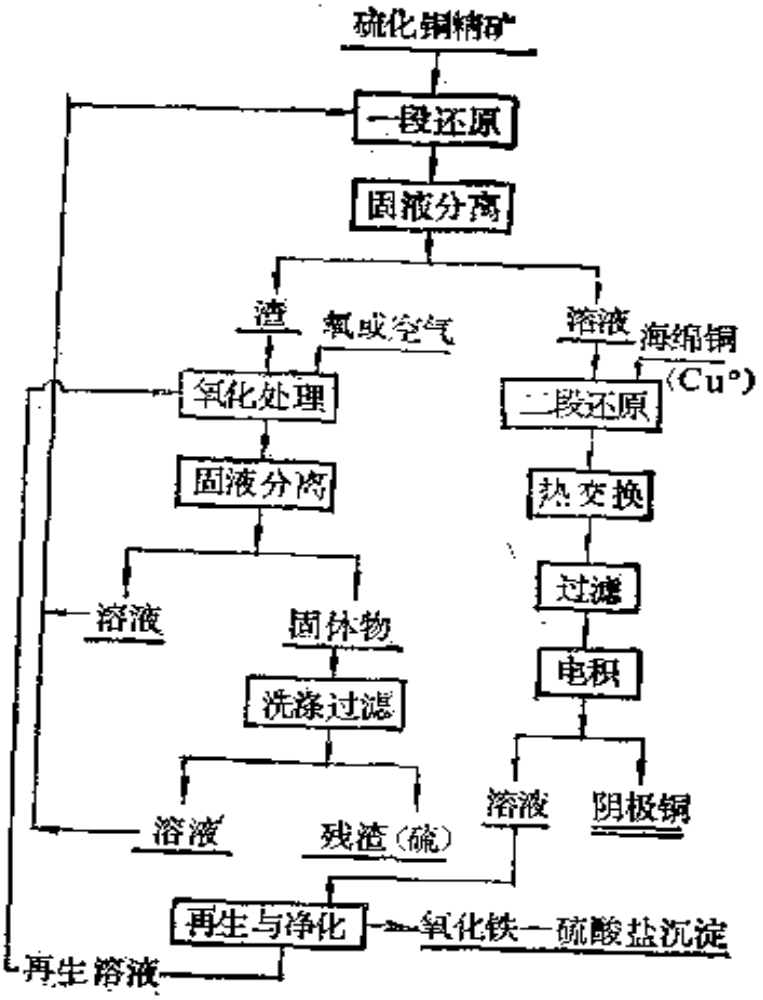


图 11.5　克利尔法工艺流程

出渣。浸出在密闭容器中进行，温度为140℃，压力为2.85×10^5Pa，使铜完全溶解。可用适当方法从浸渣中回收硫和贵金属。氧化浸液返至一段还原浸出。

克利尔法除采用两段还原外，还采用$FeCl_3$、$CuCl_2$和NaCl的混合液作浸出剂。氯化钠的作用在于提高氯化亚铜溶解度、提高氧化浸出时铜的浸出率、防止氯化亚铜被空气氧化、防止硫被氧化为硫酸和提高电铜质量。以氯化亚铜形态电积沉铜的电耗为470～580度/吨，而硫酸铜电积时的电耗一般为2300千瓦时/吨。

塞梅特法的工艺流程如图11.6所示，该法先用氯化铁溶液二段预浸硫化铜矿，然后用电化学方法溶解硫化物，试验规模为50吨/日。硫化铜精矿磨至95%－200目，浸出温度为75～80℃，经二段浸出后的分级底流进入电解槽的阳极室，第一次浸出矿浆经水

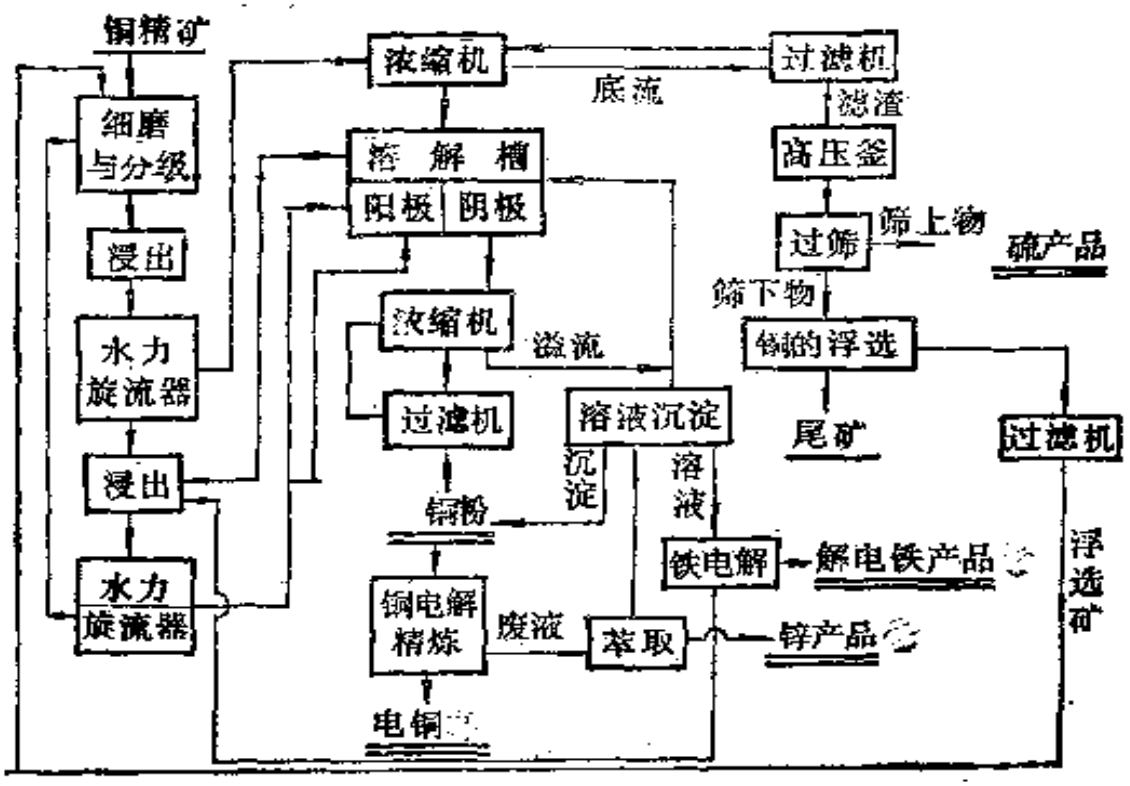


图 11.6　塞梅特法工艺流程

力分级得的溢流再经浓缩过滤得的溶液进入电解槽的阴极室。电解槽用人造纤维的渗透膜隔为阴阳两室，阳极为涂有导电性氧化物的金属钛板，阴极为圆形铜棒，与阳极平行等距离放置，阴阳极面积比约为1：1。电解槽内的主要反应为：

阳极室：$CuFeS_2+3HCl-3e=CuCl+FeCl_2+2S^\circ+3H^+$

阴极室：$3CuCl+3e=3Cu^\circ+3Cl^-$

在高电流密度下，阳极液的pH＜4.0，温度大于50℃，阳极矿浆中的黄铜矿溶于液中，阳极排出的矿浆进入第二段浸出。氯化亚铜在阴极室呈铜粉析出，呈矿泥态送去电解精炼得电铜，阴极室产生的氯离子进入阳极室与氢离子结合。

第一段浸出矿浆水力分级溢流经浓缩过滤后的底流中，元素硫含量较高，可从中提取元素硫。将其在高压釜中加热至135℃，处理二小时后冷至120℃使硫呈球团固化，再进行筛选，筛上产物即为元素硫，含硫可达96%，筛下物送浮选得铜含量达17%的铜精矿，返回浸出作业，浮选尾矿废弃。

废电解液中除含氯化亚铁外，还含有可溶性残余铜及铅、镉、砷、锑、锌等的氯化物，再生须将杂质除去，先用铁置换法沉铜、铅、铋，然后用锌粉除残余的铜、铋、锑、砷和汞。铁电解的允许可溶锌浓度为2克/升，若锌含量超过允许值，可用叔胺萃取剂进行萃取分离。净化的氯化亚铁溶液送去电积铁和再生氯化铁，用铁作阴极始极片电解得高纯铁，在阳极室再生氯化铁，再生液返回浸出作业。由于阴阳极效率不平衡及补加铁粉沉铜，需用水解法从系统中除去多余的铁离子。

此工艺优点是可再生氯化铁和产出电解铁片，电能消耗约为硫酸铜电积的一半，主要缺点是氯化铁浸出率仅约50%，电化浸出率约30%，浮选回收率约20%，且铜粉需进一步精炼。此工艺原理适用于大多数金属硫化矿（铜、镍或铜锌复合矿及低品位难选含银、汞的精矿）。1975年改造的流程废除了电解槽和电解精炼，代之以直接从浸出液中生产高纯铜粉，使电能消耗降低了2/3。

11.4.2 氯化铜浸出法

高价铜离子在100℃左右也是浸出硫化矿的有效氧化剂之一，可克服氯化铁浸出法带进大量铁使后续电积提铜困难的缺点。浸出硫化矿的主要反应为：

$$FeS_2 + 2CuCl_2 = FeCl_2 + 2CuCl + 2S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -23.51\text{千焦/摩尔}$$

$$CuFeS_2 + 3CuCl_2 = FeCl_2 + 4CuCl + 2S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -51.76\text{千焦/摩尔}$$

$$PbS + 3CuCl_2 = PbCl_2 + 2CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -64.22\text{千焦/摩尔}$$

$$ZnS + 2CuCl_2 = ZnCl_2 + 2CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -80.1\text{千焦/摩尔}$$

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 4CuCl + S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -166.77\text{千焦/摩尔}$$

因此，氯化铜溶液浸出硫化矿从难到易的顺序为：黄铁矿→黄铜

矿→方铅矿→闪锌矿→辉铜矿。

国内某矿用氯化铜溶液提铜的半工业试验流程如图11.7所示，该矿浮选所得的铜铅锌混合精矿难于用浮选法获得单一精矿，混精的化学组成列于表11.4中。浸出分两段进行，第一段为还原浸出，浸出剂组成（克/升）为：Cu^{2+}35.86，Cu^{+}13.2、Cl^{-}244.62，由氯化铜、盐酸和氯化钠组成，在液固比为4～5：

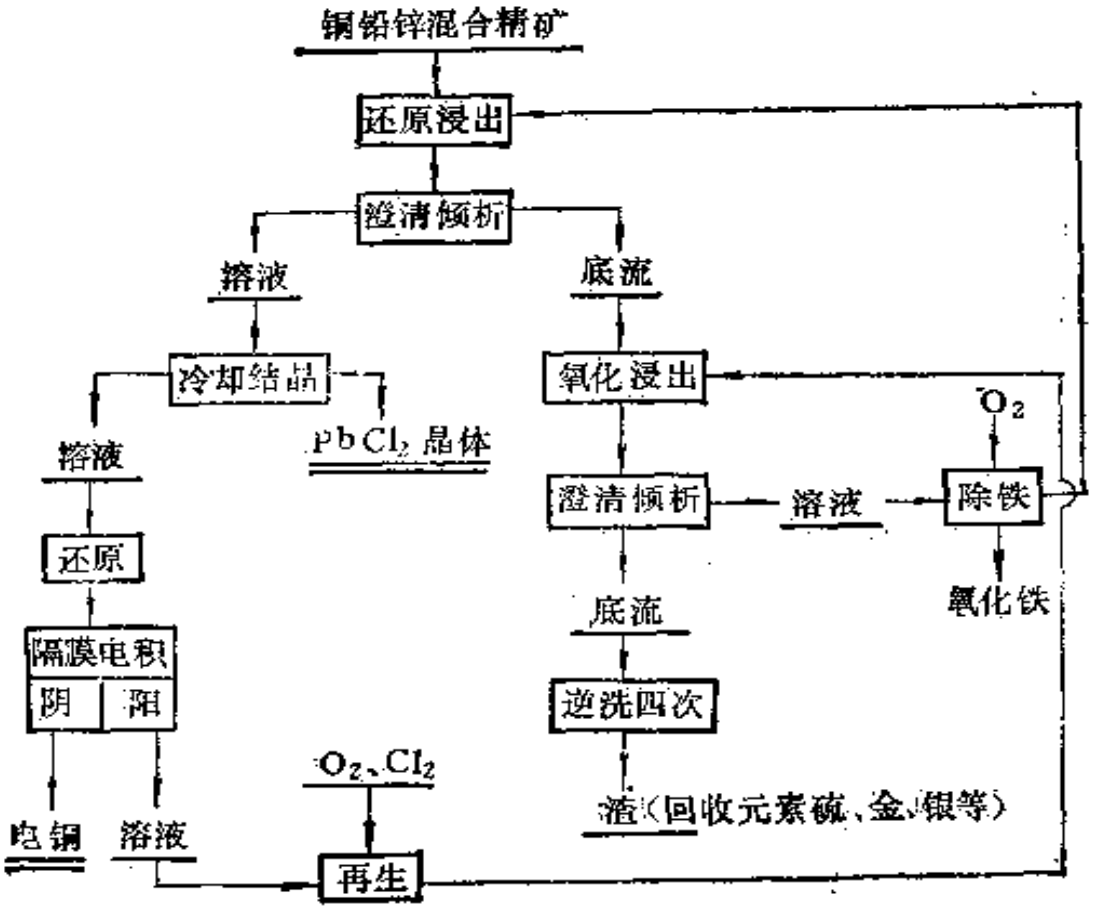


图 11.7 某矿氯化铜溶液浸出半工业试验流程

1，118℃，pH≈1的条件下浸出3～4小时，铜浸出率达40～50%，还原浸液铜含量大于60克/升，澄清倾析后的底流进行氧化浸出，此时浸出剂过量100%，氧化浸液组成（克/升）为：Cu^{2+}60，Cu^{+}36，Fe^{2+}50，Cl^{-}357.87。浸渣用10～15%NaCl水溶液逆洗四次后可作为提取元素硫、金银的原料。

采用氯化钠提高浸出剂中氯离子含量有利于提高铜、铅、锌

表 11.4 混合精矿化学组成

成 分	Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	MgO	Au(克/吨)	Ag(克/吨)
含量(%)	9.54	11.86	2.2	27.85	33.61	0.3	0.1	8	100

氯化物在浸液中的溶解度，可抑制硫氧化为硫酸盐及可提高浸出液的沸点，从而可促进氯化铜的浸出反应。

浸出时铅锌与铜一起转入浸液中。20℃时氯化铅在水中的溶解度为0.99克，浸出矿浆趁热澄清倾析，清液冷却可析出氯化铅晶体。除铅后的溶液仍含少量二价铜离子，电积前用铜粉还原，然后送至隔膜电解槽的阴极室电积得电铜。

还原浸渣在试剂过量条件下进行氧化浸出使渣中铜含量降至0.5%以下，浸液中相当部分铜呈一价形态存在，固液分离后的部分清液送隔膜电解槽的阳极室再生氯化铜，其余部分送氧化除铁。氧化除铁反应为：

$$2FeCl_2+\frac{1}{2}O_2+3H_2O=Fe_2O_3\cdot H_2O\downarrow+4HCl$$

溶液存在的大量氯化铜可促进亚铁离子的氧化，氧化速度很快，生成针铁矿型铁渣，结晶颗粒较大，有较好的沉降过滤性能，铜含量低，除铁pH＝2.5～3.4。除铁后的清液返至还原浸出作业。

隔膜电积时采用阴离子隔膜，它只让阴极室的阴离子通过，阳极室的阳离子因受隔膜正电基团斥力的影响而留在阳极室中。电积槽以石墨板作阳极，电铜板作阴极，电积至阴极室中的铜含量降至10克/升为止。废电解液转至阳极室再生氯化铜，直至锌积累至一定程度后可作提锌原料。提锌前先用铁置换铜，再用P_{204}萃取锌，反萃后用电积法回收锌。隔膜电积槽阳极室再生得的氯化铜溶液需补氯和充氧后再返至氧化浸出作业。铜电积条件为：阴阳极室温度45～50℃，电流密度100～110安/米^2，pH＜2.0，槽电压1.3～1.9伏，加明胶0.2克/升，阴极液流量1～1.5升/时，电流效率88～95%，电耗为750～900度/吨电铜。

11.5 离析-浮选法

离析法是处理某些难选矿石的有效方法之一，目前在工业上主要用于处理难选氧化铜矿。根据现有的离析工艺的特点，可分为一段离析和两段离析。一段离析是先将矿石、还原剂和氯化剂混合均匀，然后在同一反应器中完成混合料的加热和离析的离析工艺。两段离析是预先在氧化气氛中将矿石加热至离析所需温度，然后转至离析反应器中与还原剂和氯化剂混合进行离析的离析工艺，故矿石的加热和离析分别在两个不同的反应器中进行。下面仅讨论已工业化的铜离析工艺。

11.5.1 两段离析工艺

较成功的两段离析工艺有“托尔科法”（TORCO）和“三井离析法”。前者为沸腾炉-竖炉离析工艺，后者为悬浮预热-回转圆筒离析工艺。

采用“托尔科法”的生产厂有赞比亚恩昌加统一铜矿有限公司罗卡纳工业试验厂和毛里塔尼亚的阿克朱季特离析-浮选厂。南非英美联合公司于1960年11月在赞比亚成立了“处理难选氧化铜矿”研究小组，经六年时间完成了小型试验和中间试验，成功地进行了10吨/日规模的沸腾炉加热离析室离析的中间试验，在此基础上建立了500吨/日的工业试验厂，1968年工业试验成功，1970年转为工业生产，其工艺流程如图11.8所示，该厂离析浮选指标为：原矿品位3～6%Cu，精矿品位45～55%Cu，回收率85～87%，若处理氧化矿低品位精矿和高品位难选氧化铜矿，铜的总回收率约80～81%。

毛里塔尼亚阿克米季特铜矿地处沙漠区，其硫化矿含铜1.79%，金0.97克/吨，氧化矿为磁铁矿型，含铁48%，SiO_2 7%，MgO3%，Cu2.7%，金3.1克/吨。铜呈硅孔雀石和浸染状存在于氧化铁中，采用重选或浮选的富集效果差，硫化-浮选法的铜回收率仅30～40%。酸浸法的酸耗高。曾考虑用冶炼硫化铜精矿的废气制酸以浸出氧化矿，但须同时开采两种矿石，且从铁

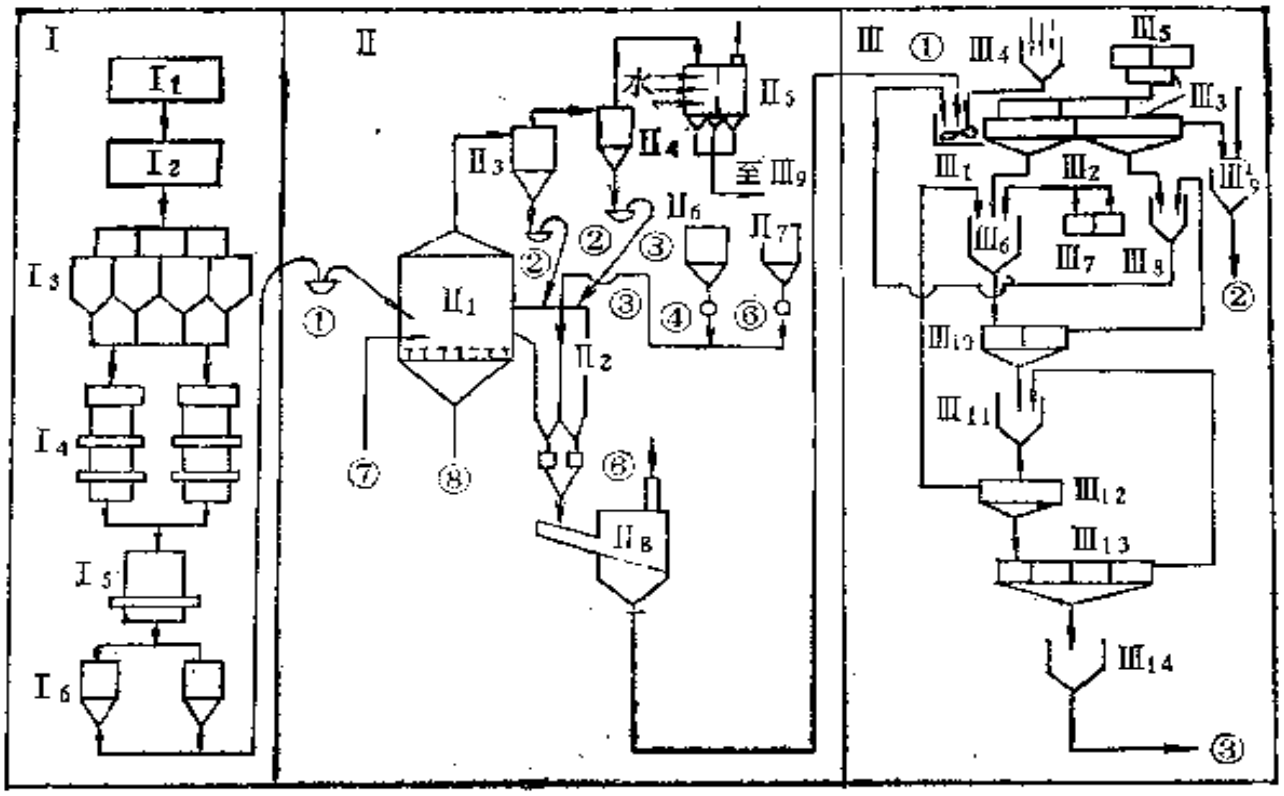


图 11.8　罗卡那离析厂工艺流程

Ⅰ—碎矿车间工艺；Ⅰ$_1$—露天矿石堆；Ⅰ$_2$—罗卡那冶炼厂粗矿料仓；Ⅰ$_3$—四个中碎矿料仓（每个容量为185吨）；Ⅰ$_4$—二台干燥回转窑（各为φ2.2米×1.92米，φ1.5米×13.7米）；Ⅰ$_5$—一台棒磨机（φ2米×3.7米）；Ⅰ$_6$—二个干矿粉矿仓。Ⅱ—离析焙烧工艺；Ⅱ$_1$—一台沸腾炉（φ5.49米×6.1米）；Ⅱ$_2$—一台双室竖炉（每室内径915毫米，总高8.3米）；Ⅱ$_3$—二台一级旋涡收尘器（φ2.1米）；Ⅱ$_4$—四台二级旋涡收尘器（φ910毫米）；Ⅱ$_5$—一台湿法收尘器；Ⅱ$_6$—盐仓（容量为60公斤）；Ⅱ$_7$—煤仓（容量为300公斤）；Ⅱ$_8$—水淬箱；①、②—流态化密封装置；③—风力文氏喷射器；④、⑤—星形给料装置；⑥—套筒排料阀；⑦—五台粉煤输送泵；⑧—一台三级鼓风机。Ⅲ—浮选工艺；Ⅲ$_1$—矿浆搅拌槽；Ⅲ$_2$—四台第一粗选机组；Ⅲ$_3$—八台第二粗选机组；Ⅲ$_4$—石灰乳搅拌槽；Ⅲ$_5$—浮选药剂台；Ⅲ$_6$—一次精选调浆槽；Ⅲ$_7$—药剂台；Ⅲ$_8$—第二精矿循环槽；Ⅲ$_9$—尾矿和湿法收尘废液尾砂池；Ⅲ$_{10}$—二台一次精选机组；Ⅲ$_{11}$—二次精选调浆槽；Ⅲ$_{12}$—一台二次精选浮选机；Ⅲ$_{13}$—四台三次精选浮选机；Ⅲ$_{14}$—最终精矿泵池；①—离析焙烧产品；②—浮选总尾矿；③—浮选精矿

含量高的浸液中回收铜的效果差，回收金银较困难。赞比亚难选氧化铜矿“托尔科法”成功后，决定采用此法进行工业生产。离析厂于1970年建成，设计指标为：四个系列的沸腾炉-竖炉处理量为3600～4000吨/日，年产高级铜精矿5万多吨，全厂总回收率87%，离析-浮选回收率89%。其工艺流程与罗卡纳厂相似。由于原矿含水仅1%，可不经干燥而直接送至圆锥和自磨机中碎磨，预热前用磁选法除铁，磁性产品产率为17%，铜损失率小，非磁性产品中铜和金的品位分别由原矿的2.7%和3.1克/吨增至3.2%和3.6克/吨。采用沸腾焙烧炉预热矿石的传热系数高且可使硫化铜矿转变为氧化铜矿，沸腾焙烧后的物料流经溢流堰通过室墙中的一个沟槽进入离析竖炉（可为单室或双室）。将食盐和碳质还原剂（煤粉或焦炭粉）加入竖炉中。加有食盐和碳质还原剂的热矿石堆层在重力作用下缓慢地在竖炉内向下移动，用套阀机构控制竖炉的排料速度。排料进入水淬溜槽水淬，然后进入磨浮系统。沸腾焙烧烟尘经旋涡器捕收后返回离析室，但该厂投产后的作业率低，1972年月平均39.6%，1973年月平均为57.2%，原矿品位约3.5%，铜精矿品位约61～65%，铜收率约61～64%。

沸腾炉预热-竖炉离析工艺的优点是沸腾炉预热矿石传热好，温度均匀，易于控制，无传动部件、易密闭，正压操作，炉内气氛稳定，竖炉离析反应速度快（只需停留10分钟），过程产生的各种有用气体不会被废气带走或冲淡而可反复利用，故氯化剂用量只需0.3～0.5%食盐即可，腐蚀问题较小，铜的挥发损失小，处理量大，设备投资较少。但该法废热利用率低（最高仅25%），干料输送系统和烟尘的金属流失量较大，烟尘带走的金属损失占全厂金属损失的5～9%，需庞大的备料系统，磨矿费用高，劳动条件较差。

由日本三井矿冶公司研究的“三井离析法”在秘鲁建立了150吨/日的中间试验厂，从含铜5～5.5%的加丹加氧化铜中获得铜品位为53～58%的铜精矿，平均回收率为75～80%。该矿主要铜矿物为孔雀石和硅孔雀石，脉石主要为石灰石和石英。三井离

析法设备联系图如图11.9所示。矿石经破碎、球磨至小于65目，浓缩过滤后的滤饼在竖式干燥器中干燥，干矿用空气输送至悬浮预热器中预热。预热器由三段旋风器和一个单独的热风炉组合而成。当干矿通过三个旋风器时，矿石被从热风炉来的温度为1100℃的热风加热，热风经三个旋风器后温度降至400℃，用风机引至竖式干燥器干燥滤饼。矿石在预热器内仅停留20～30秒钟

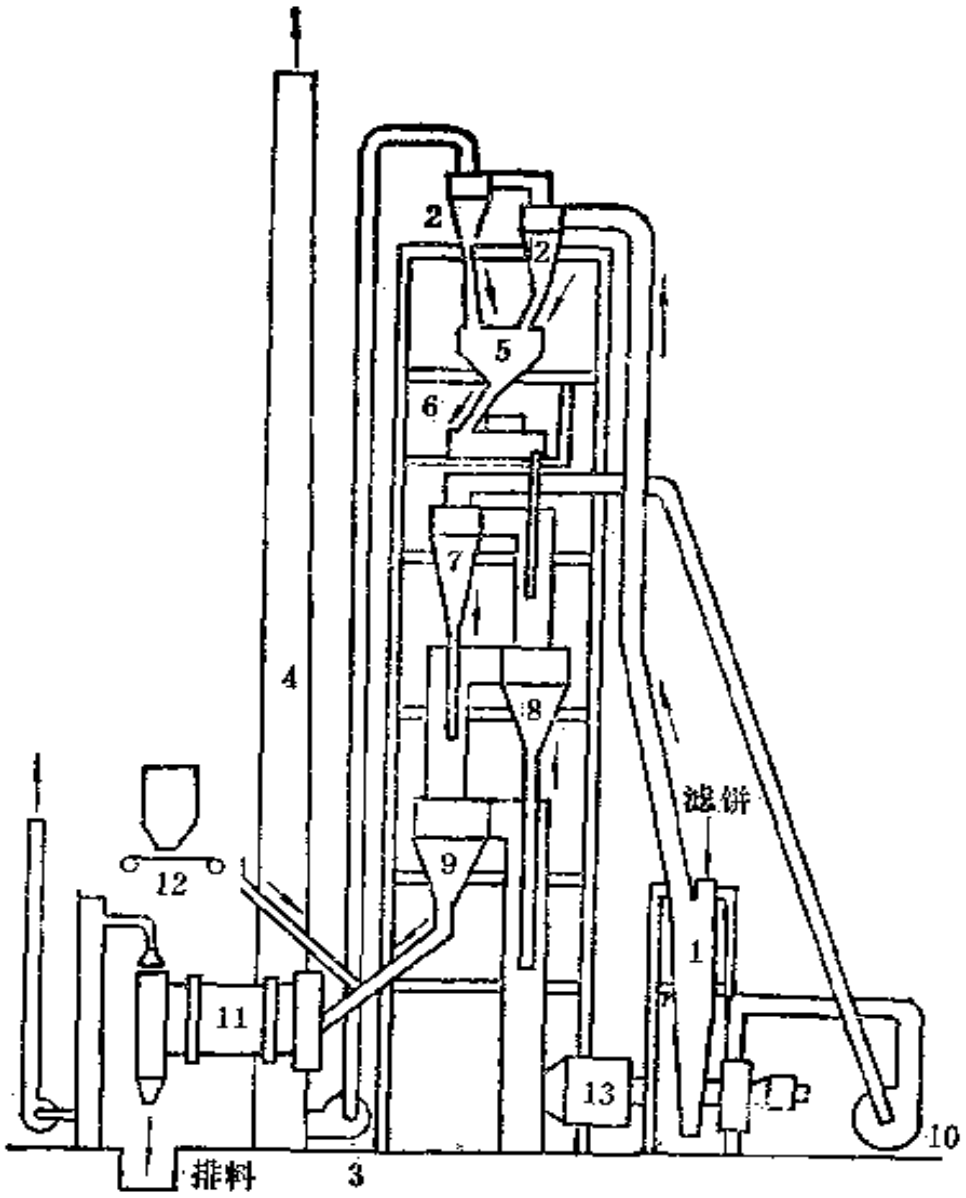


图 11.9 加丹加二步离析法系统工艺流程

1—立式干燥器；2—旋风器；3—风机；4—烟囱；5—料仓；6—定量加料机；7—№3旋风；8—№2旋风；9—№1旋风；10—风机；11—反应炉；12—食盐和焦炭加料机；13—热风炉

而被预热至800℃左右，再与食盐和焦炭一起送入 $\phi 1.9\times5.0$ 米的回转反应炉中进行离析，反应在20分钟内完成。熔砂水淬后送磨浮工段。此工艺优点为：预热器内矿石与热风间的热交换迅速，适当选择旋风器段数可降低排出的热风温度，热效率较高，反应炉无烧嘴且可防止空气进入炉内，易保持炉内所需的中性和弱还原气氛；预热时间短，方解石来不及分解，故适于处理方解石含量高的氧化铜矿石；热风炉和预热器分开，有利于灵活的选择燃料。据称通过半年的试验，操作已稳定，准备建规模较大的离析厂。

11.5.2 一段离析工艺

我国某矿为高硅铁质深度氧化的单一铜矿，含铜品位较高，铜矿物以孔雀石为主，含少量的蓝铜矿、硅孔雀石和水胆矾等，铁矿物以褐铁矿为主，硅铁矿次之，脉石矿物除铁质粘土外，还有石英、云母、柘榴子石、角闪石等，原矿铁质粘土含量高，呈泥土状，含水27.1%。铜物相随原矿品位的变化而异，原矿品位

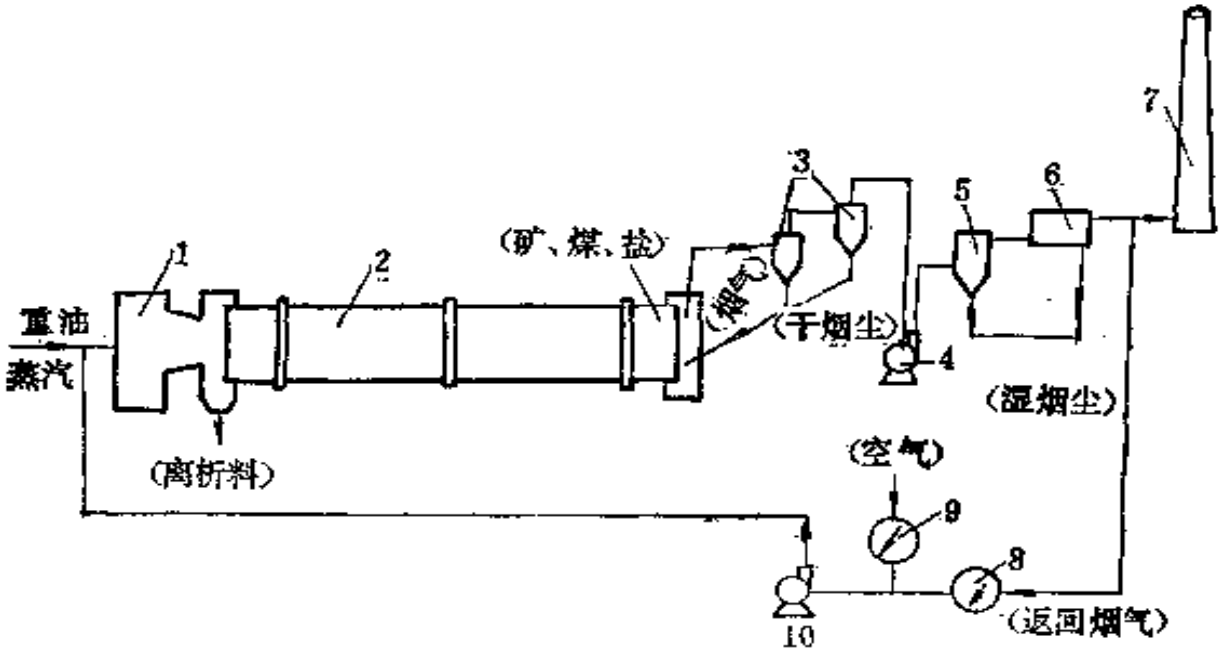


图 11.10 某矿山离析回转窑装置（附返烟）示意图

1—燃烧室；2—回转窑；3—旋风收尘；4—排风机；5—冷却塔；6—水膜除尘器；7—烟囱；8—返烟调节阀；9—空气调节阀；10—返烟风机

为0.8～6%时，结合铜含量为20.5～12.8%，自由氧化铜占38.4～73.9%，硫化铜占1.5～11.8%，800～900℃时矿石的烧减率为9～12%（主要为物理水和结晶水）。从1964年起有关单位对该矿的处理进行过多方案对比试验，在当时条件下决定采用直

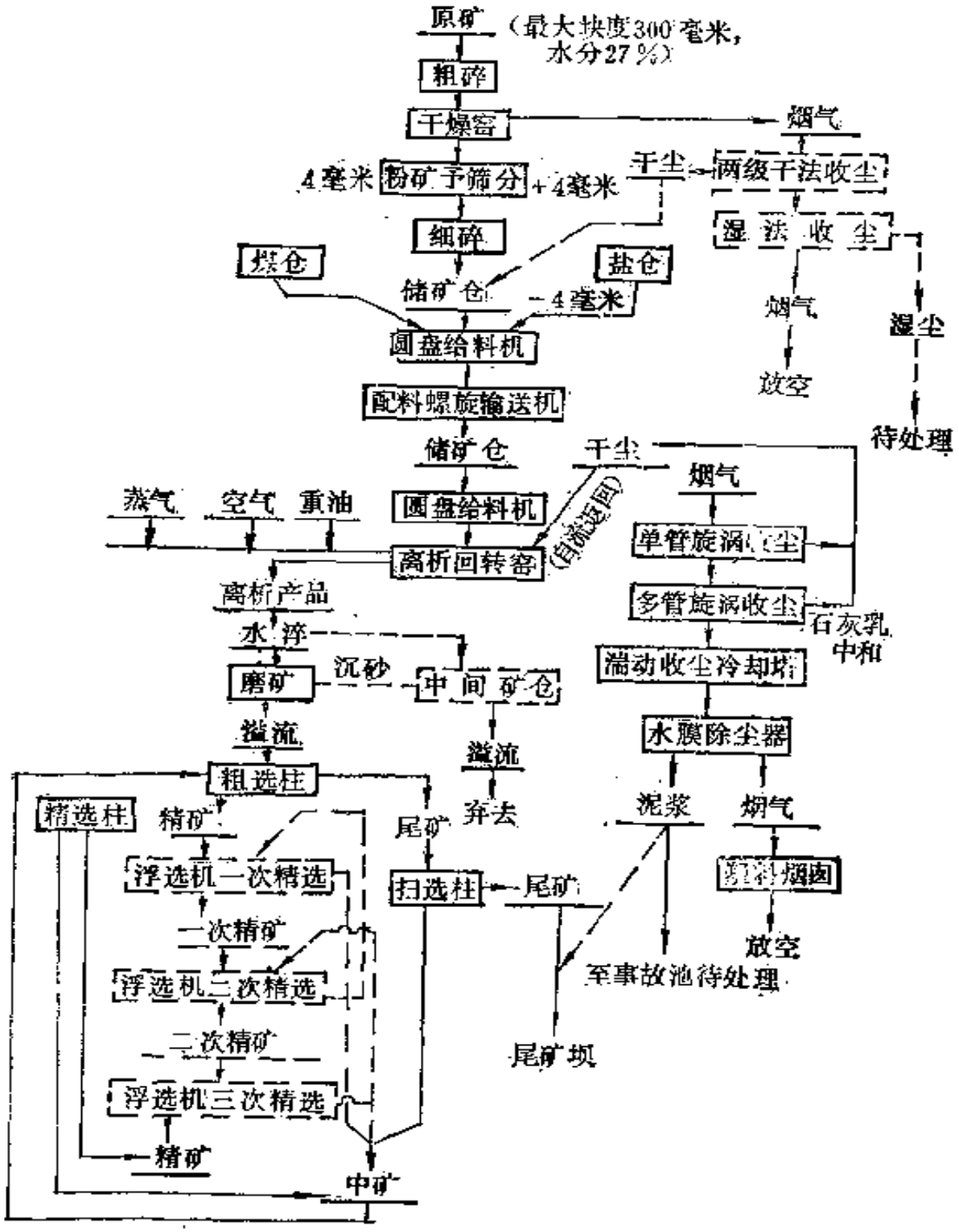


图 11.11　某铜矿离析-浮选工艺流程图

接加热的一段回转窑离析法，1966年设计，1970年建成试产，其设备联系图及工艺流程分别如图11.10和图11.11所示，全厂由备料、离析和磨浮三部分组成，离析部分由配料加料系统、燃烧室、回转窑、收尘系统和仪表控制室组成。

离析回转窑直径3.6米，长50米，筒体窑头部分2米用20毫米厚的耐热不锈钢板（1Cr18Ni9Ti），其余部分用22～28毫米厚的18MnCu钢板焊接而成。窑内衬以200毫米厚的高铝砖，窑头2米衬工业磷酸混凝土。采用可伸缩玻璃布连接活动磨块密封装置加强窑头密封。为提高窑后半段的热交换以提高窑中温度、降低窑尾温度，在距窑尾6米处沿窑头方向安装了15.2米长的金属热交换器，其中靠窑中高温带的3.2米为耐热不锈钢制的中心放射状结构，其后为蜂窝状结构。窑的倾斜度为3%，筒体由三组托轮支承，由JZS101型三相异步整流子变速电机（N＝75～25千瓦、n＝1050～350转/分）驱动，正常转速为1.5～0.5转/分。

直接加热回转窑一段离子是项新工艺，国外尚无工业生产实例，试产初期遇到处理量低，精矿品位低，回收率低，尾矿品位高及设备运转不正常等一系列问题。后在工业规模进行持续的试验和改进，取得了较理想的技术经济指标，经鉴定后于1976年投入正常生产。

试产中技术指标低的主要原因是离析窑采用燃烧重油的热工制度不能满足离析工艺的要求，存在温度和气氛的矛盾，要保持窑内中性或弱还原性气氛，必须将重油燃烧的空气过剩系数保持在1.1～1.2，但这将导致入窑烟气温度高达1500℃，造成炉料熔结影响正常操作。为了保证总的热量供应和较合理的窑内温度分布，需将空气过剩系数增至1.7～2左右，但这时的气氛条件无法满足离析工艺的要求。通过试验，该矿总结了一套“大风大煤”的操作方法，即加大风量直接燃烧重油。空气过剩系数为1.7～2.0时，入窑烟气温度可达1150～1250℃，可保证窑头温度为900℃，窑内烟气含氧10～11%。为了减少氧化性烟气对料层的不良影响，保证料层内为中性或弱还原性气氛，采用了提高配料

煤比措施。此时还原剂煤粉除作为产生还原剂氢的原料和离析铜沉积发育的核心外，还起消除来自高温烟气氧的侵害而保护离析反应的正常进行，同时还成为热源的一部分，有助于提高窑中温度。实践表明，煤比以3.5～4%为宜，煤比小于3.5%起不到上述作用，离析效果差；煤比大于4%时，就地还原程度增加，降低铜的回收率，同时离析产品中的残煤含量高，降低精矿品位和增加浮选药耗。因此，"大风大煤"操作法在一定程度上克服了温度和气氛的矛盾，使窑内温度分布较理想，但并未根本解决这一矛盾，且煤比不能太高，否则将给浮选作业造成极恶劣的不良影响。

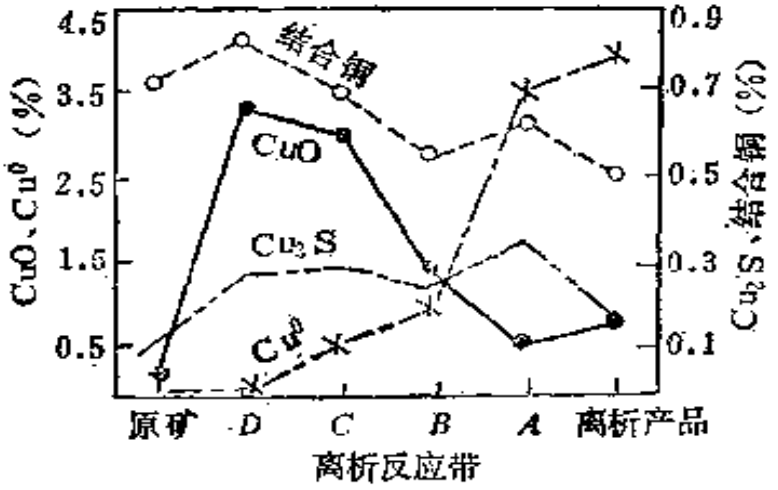


图 11.12　窑内离析反应带铜物相变化情况

距窑头排料口距离：A—4.5米；B—10.5米；C—17.5米；D—24.5米

上述热工制度下窑内离析反应带铜物相的变化如图11.12所示，从图中曲线可知，原矿中的孔雀石、蓝铜矿等至D点已基本分解完，D、C之间铜基本上呈氧化铜状态存在，离析的金属铜较少，D点的结合铜较原矿多，出现了新生的结合铜，但随后又不断地被分解。氧化铜含量从C点以后明显下降，而金属铜至B点以后才显著增加，表明离析反应主要在距窑头7～10米的窑床上进行，同时表明尽管烟气含氧达10%左右，料层内仍为中性或弱还原性气氛，离析反应仍能正常进行。但过量的煤粉对与氧化性烟气接触的料面层的保护作用很弱，高温氧化性烟气对料面层

物料离析反应的干扰是不可避免的，它既可使离析金属铜再氧化，又可使自由氧化铜转变为结合铜。由于窑内物料不停地翻动向前移动，料层内既有自由氧化铜和结合铜的再离析，在料面层又有离析金属铜被氧化和生成新的结合铜。因此，"大风大煤"操作法并未彻底解决温度和气氛的矛盾。降低窑的转速，增大处理量以增大料层厚度和增加物料在窑内的停留时间等方法可在一定程度上提高离析-浮选指标。欲进一步提高指标则须克服温度和气氛的矛盾，防止离析金属铜的再氧化和生成新的结合铜。若在离析段加装套筒，改一段离析为直接加热回转窑两段离析可能是个较好的办法，但目前耐温耐蚀的高强度材料尚难解决。

回转窑既是物料的预热设备又是离析设备，故窑内物料的装填系数小，料层薄，氯化氢在窑内反复进行反应的次数少及易逸出料层而被烟气带走。因此，一段离析的食盐用量较两段法高，且与原矿品位有关。当原矿品位为2.5%左右时，食盐用量以1.8%左右为宜。盐比过高会使生成的氯化亚铜溶解，使水淬液呈绿色，降低铜的回收率。

回转窑运转时，烟气中带有大量的烟尘、铜的氯化物和大量的氯化氢气体，据测定，烟尘中的铜氯化物中的铜含量为给料中铜含量的11%。因此，收尘系统应对烟尘和铜的氯化物有较高的捕收能力，设备应耐腐蚀。该厂收尘系统由两段干法收尘（二级旋风收尘）和两段湿法收尘（湍动塔和卧式水膜除尘器）组成。排烟风机装在干法收尘和湿法收尘之间。窑尾烟气温度为230～280℃，旋风收尘器和烟道均有保温层，干法收尘段的温度降约30～40℃。因此，排烟风机的工作温度约250℃，故干法收尘段和排烟风机的腐蚀不严重，湿法收尘段不仅捕收烟尘和挥发铜，而且将烟气温度降至60℃以下，以便经塑料烟囱排空。烟气中的氯化氢气体与水接触生成稀盐酸，尤其第一级湿法收尘的湍动塔处于冷热交替处，防腐蚀要求更高，要求材质既耐蚀又能耐较高温度（大于300℃）。曾试用过石墨衬里湍动塔、钛板湍动塔和花岗岩湍动塔，这三种材质均能满足生产要求，目前生产上采用的

为花岗岩湍动塔，直径为2.5米，壁厚250毫米，用环氧胺泥砌缝。卧式水膜除尘器的工作温度约60℃，采用内衬软聚氯乙烯板或用硬塑料板制造均可满足防蚀要求。

烟气中夹带的挥发铜为冷凝的呈微细结晶的铜氯化物，大部分附着在烟尘上，并随烟尘被收尘器捕收下来。据测定，二级旋风收尘器的收尘率约88%，随烟尘捕收的铜挥发物占挥发铜的72.7%，湿法收尘率可达98%，放空烟气带走的烟尘率为0.04%。干法收尘的烟尘可自流返回窑内，湿法捕收的烟尘堆存待处理。

当原矿品位为2～3%Cu、粒度小于4毫米，水分约5%的矿石中添加3.5～4%的煤和1.8～2.0%食盐，在入窑烟气温度为1150～1250℃，窑头温度为880～950℃，窑中温度为200～750℃，窑尾温度100～200℃，窑转速0.66～0.75转/分，分级溢流浓度为30%，细度为75%一200目，浮选浓度为24～28%，采用一粗一精一扫的浮选流程，可获得较好的技术指标。主要指标为：

离析窑处理量	19.36吨干矿/台时
燃料率（重油）	4%
二级干法收尘率	86.99%
二级湿法收尘率	98.34%
烟尘率	25.68%
挥发氯化铜捕收率	72.71%
湿法尘含铜及水溶铜损失率	3.8%
离析窑作业率	70%
精矿品位	>25%
尾矿品位	0.5～0.7%
浮选理论回收率	80～85%
离析-浮选实际回收率	77%左右

12 金矿物原料的化学选矿

12.1 概述

金、银是典型的贵金属。由于金具有良好的物理机械性能和很高的化学稳定性，长期以来，金主要用作货币、制造首饰和装饰品，至今尚无黄金的代用品用作“国际货币”。六十年代后期以来，由于镀金及合金技术的飞速发展，金及其合金在飞机、火箭、核反应堆、电子工业及宇航等方面获得了广泛的应用，已成为发展核能和宇航技术不可缺少的原材料。此外，金在化学工业、医学及陶瓷玻璃工业中也有一定的用途。

1850年以前，世界上以开采砂金为主。本世纪初开始大量开采脉金矿，目前世界脉金产量约占总产金量的65～75%。

金在地壳中的含量很少，仅为5×10^{-7}%。金是亲硫元素之一，在原生条件下金矿物常和黄铁矿、毒砂等硫化矿物共生，但在自然界金不与硫化合，更不与氧化合，除存在少量碲化金和方金锑矿外，金主要呈单质的自然金形态存在。自然金中常见的杂质为银、铜、铁、碲、硒，而铋、钼、铱、钯的含量较少，密度为15.6～18.3克/厘米^3，硬度为2～3，含铁杂质而具磁性，良导体。与金共生的主要金属矿物为黄铁矿、磁黄铁矿、辉锑矿和黄铜矿等，有时还含方铅矿和其他金属硫化矿以及有色金属氧化矿物，脉石矿物主要为石英。目前砂金的主要选矿方法为重选法和混汞法，脉金的主要选矿方法为混汞、浮选和氰化法。硫脲提金在国内已用于工业生产，其工艺正日臻完善。

根据矿物组成及可选性，可将含金矿物原料分为砂金矿和脉金矿两大类，脉金矿石又可大致分为下列几种类型：

1。含少量硫化矿物的金矿石：金是唯一的有用组分，硫化物含量少且多为黄铁矿，多属石英脉型，自然金粒度较粗，可用简单的选矿流程得到较高的选别指标。

2．含多量硫化矿物的金矿石：黄铁矿和毒砂含量高，可作副产品进行回收。自然金粒度较小，一般先用浮选法富集硫化物和金，然后进行分离。

3．多金属含金矿石：除金外，有时还含铜、铜铅、铅锌银、钨锑等，其特点是含相当数量（10～20%）的硫化矿物。自然金除与黄铁矿关系密切外，还与铜、铅等矿物密切共生。自然金的粒度较粗，但粒度变化范围大、分布不均匀，而且随开采深度而变化。选别时一般是先用浮选法将金富集在有色金属矿物精矿中，在冶炼过程中综合回收金。分离浮选产出的含金黄铁矿精矿可用氰化法就地产金。

4．复杂难选含金矿石：除金外，矿石中还含相当数量的锑、砷、碲、泥质和碳质等，这些杂质给选别作业造成很大困难，使工艺流程复杂化。选别时一般是先用浮选法获得含金的有色金属矿物精矿，然后进行低温氧化焙烧或热压氧化浸出以除去砷、锑、碳等有害杂质，再从焙砂或浸渣中用氰化法提取金银。若浮选尾矿不能废弃时，可用氰化法回收其中的金银。由于砷、锑、碳、硫等杂质对硫脲提金的影响较小，采用硫脲作浸出剂直接从含锑、砷、碳、硫的难选金矿中提金的试验研究工作取得了相当大的进展，小型试验指标较高，有可能用于工业生产。

处理含微粒金的多金属矿物原料时，可采用高温氯化挥发法，以综合回收金和其他共生的有用组分。

选金流程主要取决于含金矿物原料的性质和对产品的要求。无论采用何种流程，当入选原料中含有粗粒单体金时，一般均在浮选、氰化前采用混汞、重选或单槽浮选等方法及时将其回收，只要条件允许应尽可能在矿山就地产金（合质金或纯金），这不仅可免除中间产品的运输，而且可加速产品销售，有利于资金周转，虽然目前可用多种方法分解含金矿物原料，但当前就地产金的主要方法是混汞法和氰化法，有工业前景的是硫脲法和氯化挥发法。

12.2 混汞法提金

混汞法提金是一种古老的选金方法，它基于金粒易被汞选择性润湿，继而汞向金粒内部扩散形成金汞齐（金汞合金）的原理而捕收自然金粒，其反应可以下式表示：

$$Au + 2Hg = AuHg_2$$

金汞齐（膏）的组成随其含金量而变。混汞时金粒表面先被汞润湿，然后汞向金粒内部扩散分别形成$AuHg_2$、AuHg、Au_3Hg，最后形成金在汞中固溶体Au_3Hg。当金粒粗时，金粒中心可能存有未汞齐化的残存金。金与其他贱金属相比，金在空气中最稳定，氧化速度最慢，表面的氧化膜最薄，故汞可选择性地润湿金。除金外，银、铜、锌、锡和镉也能与汞形成汞齐，甚至铂在锌或钠参与下也能生成铂汞齐，但银和铂的表面生成一层致密坚硬的氧化膜，汞齐化较困难。因此，采用混汞法可选择性捕收自然金粒。生产中得到的汞齐为二相或多相混合物，由汞与金（部分或全部）形成的固体汞齐和过剩汞组成。汞膏中的含金量低于10%时为液体，含金量达12.5%时为银白色糊状体。虽然形成汞膏时由于原子间力的作用而放出热量，但汞膏中的金并未改变其本身的化学性质。将汞膏加热至357℃以上时，汞呈元素汞形态挥发，金呈海绵金形态留于容器中。

混汞时金的回收率主要取决于自然金粒的粒度、形状、金粒的成色、汞的质量、混汞温度、矿浆浓度、酸碱度、混汞方式和设备等因素。

金粒的粒度、形状和单体解离度主要与碎磨作业（处理砂矿为碎散作业）有关。生产实践表明，晶粒状、球块状或树枝状的金粒较薄膜状、滴状包裹体易混汞。影响最大的是单体解离度，故适当提高磨矿细度可以提高混汞时金的回收率。适于混汞的金粒粒度一般为0.2～0.03毫米，磨矿循环中的板混汞粒度下限为0.015毫米。粒度微细的金粒易随矿浆流失。

金矿中砂金的成色高于脉金，氧化带中的金成色高于原生矿

中的金。金粒中除含金外，银的含量约0～30%，此外还含铜、铁等杂质。从金粒的多层分析可知，银铜铁的含量由金粒中心向外逐渐增加，金粒中心的成色最高。"纯金"最易混汞，金粒被汞润湿的能力随其杂质含量的不同而异。金粒表面被污染时，其汞齐化的能力将显著下降，故内混汞的效率及所得汞金的质量常较外混汞高。金粒较粗时，碎磨过程中有可能将磁铁矿、石英等碎屑压入金粒中或使金粒变形、过粉碎。含银高的金粒经多次冲击，表面会变硬。矿浆中的微泥和溶解于水中的杂质有可能在金粒表面形成吸附膜，它们均将降低金粒的混汞效果。

汞的熔点为－38.89℃，沸点为357.25℃，在常温下为液体，其活性随矿浆温度的提高而增大，故提高矿浆温度可增大汞对金粒的润湿能力。但温度过高会增大汞的流动性，使部分汞金随汞的流失而损失，同时汞的蒸发速度也随温度的升高而急剧增大，在10～40℃范围内，温度每增加10℃，汞的蒸发速度约增大1.2～1.5倍，并且随着汞的蒸发还产生缓慢的氧化作用，在汞表面生成较致密的氧化层，影响混汞作业的正常进行。温度过低会增加汞的粘度，也会降低汞对金粒的润湿性。因此，混汞指标有季节性变化。国内混汞温度一般大于15℃，并采用调节汞的添加量和矿浆浓度等方法尽量消除温度变化对混汞的不良影响。

外混汞的矿浆浓度不宜过大，以形成松散的薄矿浆流，使金粒有较大的沉降速度，否则，细粒金尤其是磨矿中形成的微粒小金片难于沉落到汞板上。就外混汞作业而言，矿浆浓度以10～25%为宜，但实践中常以后续作业的浓度要求来确定混汞板的给矿浓度。因此，混汞板的给矿浓度常大于10～25%，有时高达50%。内混汞的矿浆浓度视具体情况而定，一般应使汞呈悬浮状态，矿浆浓度以30～50%为宜。为了使分散于矿浆中的汞齐和汞能聚在一起，内混汞作业结束后可将矿浆稀释至较低的浓度。

矿浆的酸碱度对混汞效果影响甚大。实践表明，在酸性介质和氰化物溶液（浓度为0.05%时）中混汞效果较好，因其可清洗金粒和汞表面的贱金属氧化膜。但酸性介质无法使矿泥凝聚，矿

泥会污染金粒表面，进入矿浆中的可溶盐有可能生成贱金属汞齐覆盖表面，混入的机械油和其他有机物也可污染汞金和汞，它们均会降低汞对金粒的润湿能力。在碱性介质中混汞可以改善作业条件，如用石灰作调整剂时，既可沉淀可溶盐和消除油质的不良影响，又可使矿泥凝聚，降低介质粘度。混汞通常宜在pH＝8～8.5的条件下进行。

混汞时加汞量过多会降低汞膏的弹性和稠度，易使汞膏和汞随矿浆流失；加汞量不足会使汞膏坚硬，失去弹性，降低捕金能力。应据汞板上汞膏的“干”或“湿”确定汞的添加量。汞板投入生产后，初始涂汞量为15～30克/米^2，6～12小时后开始添加汞，添汞量一般为矿石含金量的2～5倍，汞的消耗量常为3～8克/吨。汞板上汞膏的分布是前多后少，前部汞膏金粒较大且均匀。当原矿品位低时，汞膏一般不均匀，添加汞时一般应撒在“干”汞膏部位上，不应一律平均添加。

汞的质量对混汞效果影响颇大，纯汞对金的润湿效果不好，汞中含少量的金银及贱金属可降低汞的表面张力，改善润湿效果。如汞中含金量为0.1～0.2%时可加速汞对金的汞齐化过程。汞中含银0.17%时，润湿金的能力可提高70%，当金银含量达5%时便可提高两倍。汞中铅、铜和锌含量不超过0.1%时，能促进汞对金的润湿。机油、矿浆中的微泥会污染汞表面，矿石中的硫化矿（如砷、锑、铋硫化矿及黄铁矿等）及滑石、石墨、砷化物易附着在汞的表面，它们均降低汞对金的润湿能力。

混汞作业分内混汞和外混汞两种类型。内混汞是在磨矿设备内一边使矿石碎磨一边混汞提金的混汞过程，外混汞是在磨矿设备外进行的混汞提金过程。混汞设备应满足增大金粒与汞的接触面积和接触时间，对金粒表面能产生一定的磨剥作用和操作方便等要求。若工艺流程以混汞作业为主时，一般以在捣矿机、辗盘机等设备中进行内混汞为主，采用外混汞板辅助回收溢流出来的部分汞膏和细粒金。若工艺流程以浮选、重选或氰化为主时，球磨磨矿时常用混汞板回收粗粒单体自然金，防止粗粒金过粉碎和

变形，很少采用球磨机进行内混汞作业。但处理重砂粗精矿和富含金产物时，一般在磨矿的同时进行内混汞，且常在混汞筒中进行。

可用紫铜板、镀银铜板或纯银板作汞板，一般厚为3～5毫米，宽400～600毫米，长800～1200毫米。实践表明，镀银铜板的混汞效果最好。用紫铜板作汞板虽可省去镀银工序，价格较纯银板低，但捕金效果差，使用前需退火以使其表面疏松粗糙。金的回收率较镀银板低3～5%。纯银板虽不需镀银，但价格昂贵，表面光滑，挂汞量不足，捕金效果较镀银铜板差。镀银铜板作汞板虽增加了镀银工序，但它具有一系列优点，如能避免带色氧化铜薄膜及其衍生物的生成，能降低汞的表面张力以改善汞对金的润湿性能，同时由于预先形成银汞膏，对汞板表面具有很大的弹性和耐磨能力，银汞膏比单纯的汞有较大的抵抗矿浆中的酸类及硫化物对混汞作业干扰的能力。因此，目前工业上普遍采用镀银铜板作汞板。制作汞板时将3～5毫米厚的电解铜板裁成所需的形状，经整形除去表面污物磨光后即在银氰化钾水溶液中镀银。100升电解液成分为：电解银5千克，氰化钾（纯度98～99%）12千克，硝酸（纯度90%）9～11千克，食盐8～9千克，蒸馏水100升。电镀时槽电压为6～10伏，电流密度1～3安/厘米^2，阳极为电解银板（重为8～10千克），阴极为整形磨光后的电解铜板。电镀温度为16～20℃，铜板镀银层厚度为10～15微米。镀银层厚度与原矿中金含量有关，镀银层表面应粗糙。

常用的外混汞设备有固定混汞板和振动混汞板等，国内常用固定混汞板。操作时将其搭接于木质或钢质溜槽中，所需汞板面积主要决定于处理量和矿石性质以及混汞作业在流程中的地位。若以混汞作业为主，汞板面上的矿浆流厚度为5～8毫米，流速为0.5～0.7米/秒，所需汞板面积为0.05～0.5米^2/日·吨。若汞板设于氰化或浮选前捕收粗粒金时，其定额为0.1～0.2米^2/日·吨。南非和美国的金矿常在捣矿机内进行内混汞，苏联的一些中小金矿较常采用辗盘机，国内有些金矿采用混汞筒进行金与重矿物的分离。

生产中除磨矿循环中的板混汞外，还有溢流板混汞，或两者

并用。溢流板混汞只能回收溢流出来的一部分过粉碎的细粒金，无法回收单体解离的粗粒金。当处理粗粒浸染的含金纯石英矿石以及不引起汞粉化的含金矿石时，内混汞效率较外混汞高。从洗选作业得的重砂、粗精矿和各种含金产物中回收金时，常需再磨并在混汞筒中进行混汞作业。球磨机内混汞效率虽高，但汞膏易沉积在衬板缝隙和分级机槽底，故生产中较少采用球磨机进行内混汞。

混汞作业一般不作为独立过程，常与其他选别方法组成联合流程。多数情况下，混汞作业仅是回收金的一种辅助方法，而且目前正逐渐被浮选或重选法所取代。但混汞法能回收单体自然金，可就地产金，故在黄金选矿工艺中仍占有一定的地位。混汞提金的原则流程如图12.1所示，经碎磨使金单体解离后的脉金矿或经重选得的含金粗精矿经混汞后可得汞膏，从混汞板、混汞溜

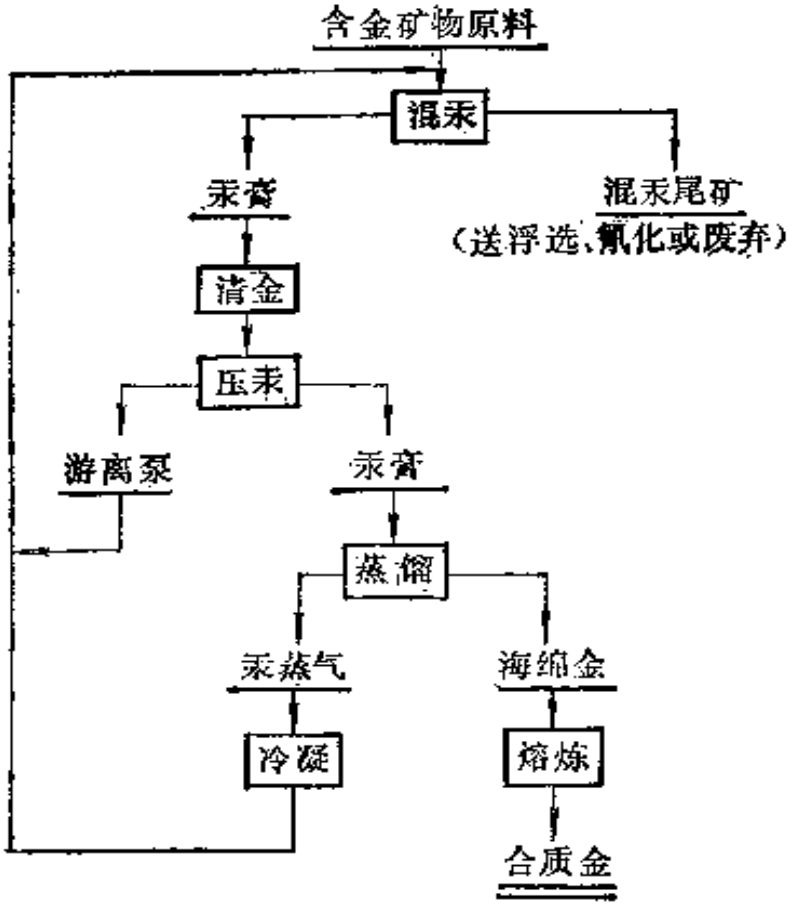


图 12.1　混汞提金原则流程

槽、搅矿机或混汞筒中得的汞膏，尤其是从捕汞器或混汞筒得的汞膏含有大量的重砂、脉石和其他杂质，从混汞板得的汞膏较纯净。汞膏中的脉石和重砂含量高时须在淘金盘等设备中使汞膏与这些产物分离，然后用水反复冲洗汞膏。为使汞膏柔软可适当加汞进行稀释。杂质含量高的汞膏呈暗灰色，汞膏应洗至明亮光洁时为止。清金后的汞膏用布包好，再送至压滤机进行压滤，以分离多余的汞。压滤后的固体汞膏含金量取决于压榨力、滤布致密度和混汞金粒的大小，通常含金量为30～40%，如混汞金粒较大，含金量可达45～50%。若金粒较小，含金量可降至20～25%。压滤出来的汞仍含0.1～0.2%的溶解金，可用于再混汞。黄金粒极细或滤布不致密时，汞中含金量可很高，以致放置较长时间后金可沉于容器底部。这种“回收汞”的混汞效果比纯汞好，尤其当汞板失去或降低了捕金能力时，使用这种“回收汞”的效果最好。可据生产规模定期地在蒸馏罐或蒸馏炉中蒸馏固体汞膏，使金和汞分离（图12.2）。蒸汞时先在罐壁上涂以浆状的白垩粉或

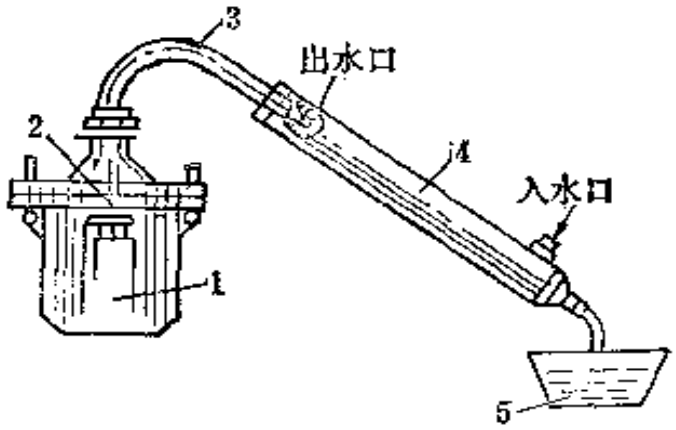


图 12.2 汞膏蒸馏罐

1—罐体；2—密封盖；3—导出铁管；4—冷却水套；5—冷水盆

石墨粉、滑石粉、氧化铁粉，然后装入固体汞膏，厚度一般为40～50毫米。装罐时切不可混入包装纸，否则回收汞用于再混汞时会产生粉化现象，也不可混入重矿物和大量硫，否则易使罐底穿孔，造成金的损失。将汞装入后，盖好密封盖，接入冷却水，引出铁管的末端应与冷水盆水面保持一定距离，以免罐内呈负压

时将水及冷凝汞吸入罐内引起爆炸。蒸汞时应缓慢升温，罐内温度达357℃时汞即气化（工厂蒸汞温度常为400～450℃），汞蒸气沿铁管外流并逐渐冷却液化而收集于冷却水盆内。当大部分汞蒸馏后将炉温升至750～800℃，保温30分钟以排尽罐内的残余汞。蒸汞后的海绵金的含金量可达60～80%，有时还可高些，除金外还含少量的汞、银、铜和其他杂质，熔炼后可得合质金。回收的冷凝汞经过滤除去颗粒状杂质，再用浓度为5～10%硝酸或盐酸洗涤净化后，返回混汞作业使用。

混汞作业的劳动条件较差，劳动强度较大，易引起汞中毒。因此，有混汞作业的选厂应采取有效的防止汞中毒的措施，应对接触汞的作业人员加强防汞毒的安全教育，装汞容器应密封，操作人员须穿戴防护用具，有汞的场所不准进食和吸烟，有良好的通风设施（整体或局部），地面用不吸汞材料铺设，墙壁天棚最好涂油漆，含汞废水和废气应进行净化。此外，还应建立定期检查身体的制度，经常检测和控制操作室空气中汞的浓度，检查防汞面具的安全性和吸汞剂的活性。若发现操作人员有汞中毒症状，应及时就诊。

12.3 氰化法提金

氰化法是当前国内外提金的主要方法，自1887年开始浸出矿石中的金至今已有100多年的历史，工艺成熟，技术经济指标均较高。

氰化时金的浸出率主要取决于氰化物和氧的浓度、矿浆pH值、金矿物原料组成、浸出温度、金粒大小、矿泥含量、矿浆浓度及浸出时间等因素。

浸出时氰化物的浓度一般为0.03～0.08%，常用压风机向矿浆中充空气使氧在矿浆中的溶解度达7.5～8毫克/升。试验表明，氰化物浓度低于0.05%时，氧在溶液中的溶解度较大，氧及氰化物在稀溶液中的扩散速度较高。金的溶解速度随氰化物浓度的提高呈直线上升至最大值，然后缓慢上升，当氰化物浓度达0.15%

以后，金的溶解速度与氰化物浓度无关，甚至下降（因氰化物水解）。当氰化物浓度增高时，金的溶解速度随氧分压的上升而增大，如在709.275kPa（70℃）充气的条件下氰化，不同性质的含金矿石中金的溶解速度可提高10～30倍，金的回收率约提高15%，因此，采用富氧溶液或高压充气氰化工艺可强化金的溶解。

氰化试剂的选择主要取决于其对金银的溶解能力、稳定性和经济因素。氰化物溶解金银的能力决定于单位重量氰化物中的含氰量。某些氰化物对金银的相对溶解能力列于表12.1中。从表中数据可知，溶解金银的能力顺序为：氰化铵＞氰化钙＞氰化钠＞

表 12.1 某些氰化物对金银的相对溶解能力

氰化物	分子式	分子量	金属原子价	相同溶解能力的相对耗量	相对溶解能力
氰化铵	NH_4CN	44	1	44	147.7
氰化钠	NaCN	49	1	49	132.6
氰化钾	KCN	65	1	65	100.0
氰化钙	$Ca(CN)_2$	92	2	46	141.3

氰化钾。在含有二氧化碳的空气中的稳定性顺序为：氰化钾＞氰化钠＞氰化铵＞氰化钙。就价格而言，氰化钾最贵，氰化钙最价廉，氰化钠居中。在氰化提金初期主要使用氰化钾，现多数选金厂使用氰化钠，因其有较大的溶金能力和稳定性，价格也较低廉。近年来有的选厂采用“氰熔体”作氰化剂，它是杂质含量较高的氰化钙，耗量为氰化钠的2～2.5倍，但它价廉易得。氰化物的耗量常为理论量的20～200倍，主要决定于原料的矿物组成和操作因素。

氰化法虽是目前提金的主要方法，但某些含金矿物原料则不宜直接采用氰化法处理。若矿石中铜、砷、锑、铋、硫、磷等组分含量高时将大大增加氰化物耗量，降低金的浸出率。除原生黄

表 12.2 铜矿物在0.99%氰化钠溶液中的溶解率

矿物名称	分子式	铜溶解率（%）	
		23℃	45℃
金属铜	Cu	90.0	100.0
蓝铜矿	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	94.5	100.0
赤铜矿	Cu_2O	85.5	100.0
硅孔雀石	$CuSiO_3$	11.8	15.7
辉铜矿	Cu_2S	90.2	100.0
黄铜矿	$CuFeS_2$	5.6	8.2
斑铜矿	$FeS \cdot 2Cu_2S$	70.0	100.0
孔雀石	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	90.2	100.0
硫砷铜矿	$3Cu_2S \cdot As_2S_3$	65.8	75.1
黝铜矿	$4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$	21.9	43.7

铜矿和硅孔雀石与氰化物作用弱外，其他所有次生铜矿物均可溶于氰化物溶液中（表12.2）。一般认为铜含量大于0.1%的含金原料不宜直接用氰化法处理。若原料中的磁黄铁矿和白铁矿含量高时，将消耗矿浆中的氧，而且生成一系列可与氰化物作用的硫酸盐、硫代硫酸盐、硫酸、元素硫和氢氧化铁等。碎磨作业因机械磨损而混入矿浆中的金属铁粉（0.5～2.5公斤/吨矿石）也将消耗氰化物。可将矿石预先进行氧化焙烧和洗矿或在氰化前预先鼓气并加足量的石灰使亚铁氧化为高铁离子呈沉淀析出。含碳、砷、锑的金矿属难处理矿石，砷、锑硫化物分解时会消耗矿浆中的氧和氰化物，生成的亚砷酸盐、硫代亚砷酸盐、亚锑酸盐、硫

代亚锑酸盐均可在金粒表面生成薄膜，从而降低金的溶解速度。矿石中碳含量高时，碳可吸附已溶金而随尾矿流失。可采用预先氧化焙烧或浮选的方法消除砷、锑、碳的有害影响，氰化时加石灰可消除氧化砷的影响。氰化前预先加掩蔽剂（煤油、煤焦油等）或预先用次氯酸钠处理也可消除碳的有害作用。

磨矿作业常加石灰作保护碱以防止氰化物水解和使金的溶解处于最佳条件，石灰加入量以维持矿浆pH值为9～12为宜。多数选厂均在高碱条件下氰化。若矿石中某些硫化物在高 pH 值下更易与氧作用时则使用较低pH值矿浆较有利，但为了加速金的溶解，矿浆pH值不应低于9.0。矿浆pH值过高对溶金不利，因在金表面生成过氧化钙薄膜而明显降低金的溶解速度。

金的氰化溶解速度随矿浆温度的升高而增大，至85℃时达最大值，再增大温度导致氧的溶解度下降而降低金的溶解速度。提高矿浆温度不仅消耗大量燃料，且增大贱金属的溶解速度，加速氰化物水解，增大氰化物耗量。因此，实践中除寒冷地区为使矿浆不冻结而采取保温措施外，一般均在大于15～20℃常温条件下进行氰化。

金粒大小是影响氰化时间的主要因素。一般将大于495μm的金粒称为特粗粒金，74～495μm的为粗粒金，37～74μm的为细粒金，小于37μm的为微粒金。特粗粒金和粗粒金的氰化溶解速度慢。大多数矿石中金主要呈细粒和微粒存在，故许多金选厂于氰化前用混汞、重选或浮选法预先捕收粗粒金，以免其损失于氰化尾矿中。细粒金在氰化过程中易溶解，但金粒呈微粒存在时，磨矿时的解离度低，大部分仍包裹于共生矿物和脉石中。若包裹于硫化矿中，氰化前常须进行氧化焙烧或热压氧化浸出；若包裹于脉石中则需进行细磨以增加微粒金的解离度，这将增大磨矿费用，并使固液分离较难进行，增大氰化物和已溶金的损失。因此，金粒大小也是决定能否采用氰化法的主要因素之一。

矿泥含量和矿浆浓度直接影响组分的扩散速度。一般条件下，矿浆浓度应小于30～33%，若矿浆中含有较多矿泥时，矿浆

浓度应小于22～25%。

氰化浸出时间随矿石性质、氰化方式和氰化条件而异，一般搅拌氰化浸出时间常大于24小时，有时长达40小时以上，氰化碲化金时则需72小时左右。渗滤氰化浸出常需5天以上。

搅拌浸出矿浆常用倾析、过滤或流态化法进行固液分离和洗涤。倾析法可分为间歇倾析洗涤法和连续倾析洗涤法，前者常与间歇搅拌氰化配合使用，但过程时间长，溶液体积大，设备占地面积大，目前在工业上较少使用。连续倾析法是国内外广泛采用的固液分离和洗涤方法，也称逆流倾析洗涤法（CCD），国外使用的最大浓缩机直径达150～180米，国内广泛采用多层浓缩机进行氰化矿浆的固液分离和逆流洗涤。若用炭浆法（CIP）、炭浸法（CIL）、磁炭法（MCIP）或树脂矿浆法（RIP）提金则可省去固液分离作业。

固液分离得的贵液在沉金前须澄清以除去矿泥和悬浮物，常用的澄清设备为框式过滤机、压滤机、砂滤池或沉淀池。从贵液中沉金可用金属锌或金属铝置换法、活性炭或离子交换树脂吸附法或电解沉积法。目前应用最广的是金属锌（锌丝或锌粉）置换法，置换时的主要反应为：

$$2Au(CN)_2^- + Zn = Zn(CN)_4^{2-} + 2Au\downarrow$$

$$Zn + 4CN^- = Zn(CN)_4^{2-} + 2e$$

$$Zn + 4OH^- = ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e$$

$$ZnO_2^{2-} + 4CN^- + 2H_2O = Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^-$$

$$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$$

由于氢离子的还原电位比贵液中锌氰络离子的还原电位高得多，故只要有锌溶解，在锌表面就会析出氢气泡。氢与溶液中的溶解氧结合成水，可减少沉淀金的反溶和锌的氧化，不与氧结合的氢则在锌表面析出，产生极化作用阻止锌的溶解，使沉金过程减缓甚至停止。当锌中含铅时，由于铅的电位较锌正，组成铅为阴极锌为阳极的原电池，氢在铅阴极表面析出，可使锌不断溶解。因此，锌中含铅可促进金的沉析，从置出的氢气泡可判断沉金过程

是否正常。

锌沉金时锌的溶解速度随贵液中氰根浓度和碱度的提高而增大，当氰根浓度和碱度低时，氰锌化钠可分解为不溶性的氰化锌生成的氰化锌覆盖于锌表面，妨碍金银沉析。当液中含氧时，液中的氰根浓度一般应保持为0.05～0.08%，碱度为0.03～0.05%。沉金速度还与温度有关，当温度低于10～15℃时，反应速度大为降低。沉金前贵液经脱氧塔脱除溶解氧，可彻底消除其对沉金的有害影响。

贵液中杂质离子对沉金过程的影响各异，其中以铜离子的影响最大，铜被置换在锌表面生成薄膜，妨碍金银沉析。因此，应预先从原料中脱铜或定期（或连续地）从贵液中脱铜。从贵液中脱铜可用不渗铅或未经铅盐处理的锌丝预先处理贵液，使铜先沉析。若贵液含铜不高，采用渗铅锌丝可防止在锌表面生成致密的铜薄膜。贵液含汞可在锌表面生成汞合金薄膜，使锌丝变脆和钝化。贵液含可溶性硫化物可在锌、铅表面生成硫化锌，硫化铅薄膜，故应予沉金前加铅盐（醋酸铅）以除去游离的硫离子。贵液中其他离子的影响较小，铅离子可促进沉金过程的进行。

金属锌置换沉金可用锌丝或锌粉。锌丝沉金始于1888年，在置换沉淀箱(图12.3)中进行。沉淀箱的规格各厂不一，主要取决于处理量和操作方便等因素。它由箱体、挡板和假底构成，箱长

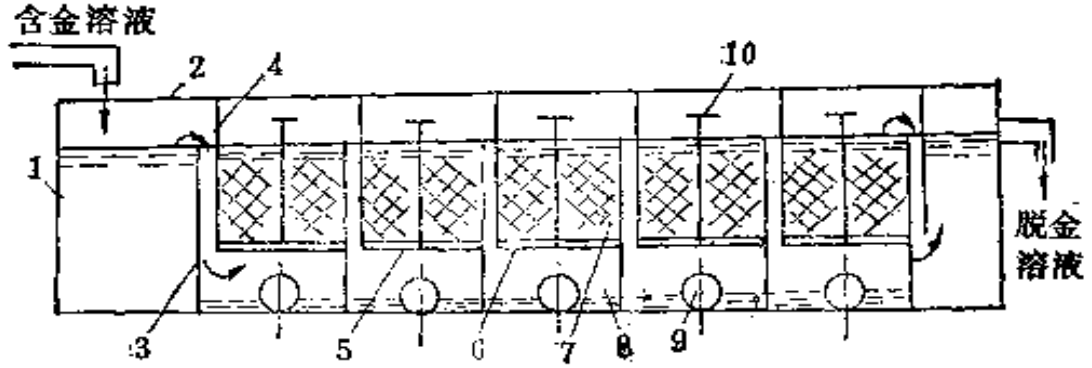


图 12.3 锌丝置换沉淀箱

1—箱体；2—箱缘；3—下挡板；4—上挡板；5—筛网；6—铁框；7—锌丝；8—金泥；9—排放口；10—把手

一般为3.5～7.0米，宽0.45～1.0米，深0.75～0.9米，分为5～10格，假底筛网为6～12目，每格中贵液的流动可采用从下向上或从上向下的方式，沉淀箱的总容积取决于沉金所需时间（一般为20～40分钟）。锌丝由含铅0.2～0.5%的锌锭就地切削而成（宽1～3毫米，厚0.2～0.4毫米），以免放置过久而氧化，也可将熔融的金属锌连续均匀地倾倒在用水冷却的高速旋转的生铁圆筒上制得锌丝。压紧的锌丝孔隙率为70～90%，装箱前锌丝可先在10%浓度的醋酸铅（或硝酸铅）溶液中浸泡2～3分钟，使其表面染铅，也可往贵液中滴入铅盐。操作时沉淀箱第一格一般装不含铅锌丝和补加药剂（NaCN等）以预先沉铜和其他杂质，最后一格不装锌丝用于沉淀随液流而悬浮的细粒金泥，其他各室装含铅锌丝。贵液从第一室进入，顺序流经各室，贫液从最后一室排出。定期（半月或一个月）清理金泥，各班视情况往各室添加锌丝。锌丝沉金置换率可达95～99%，锌丝耗量约4～20千克/千克金，远较理论量大。因此，锌丝置换沉金设备简单，易操作，不消耗动力，但锌耗量大，氰化钠耗量大，金泥品位低，占地面积大，过程积金多，已逐渐被锌粉置换沉金法所代替。

锌粉沉金时贵液须先经真空脱氧塔（图12.4）脱氧，然后按比例地将锌粉加入混合槽中与脱氧贵液混合，再送压滤机进行置换和过滤得金泥和贫液。可用升华法使锌蒸气在大容积的冷凝器迅速冷却的方法制得锌粉，粒度小于0.01毫米，金属锌含量为95～97%，含铅1%。锌粉易氧化，应在密封容器中贮存和运输。操作时可将为锌粉重量的10%的铅盐滴入混合槽中，以改善锌粉的沉金能力。贵液中氰化钠和氧化钙含量可分别低至0.014%和0.018%，脱金贫液含金超过0.15克/米^{3}时须返回重新处理。与锌丝沉金比较，具有锌粉价廉，锌耗量低（15～50克/米^{3}贵液），金银沉淀率高，金泥含锌量低，氰化物耗量低，易自动化和机械化等优点。但设备较多，动力消耗较大。

锌丝置换得的金泥需先筛分以除去粗粒锌丝，筛下物滤干后再用10～15%稀硫酸溶去锌丝头，浸洗洗涤滤干后进行氧化焙烧

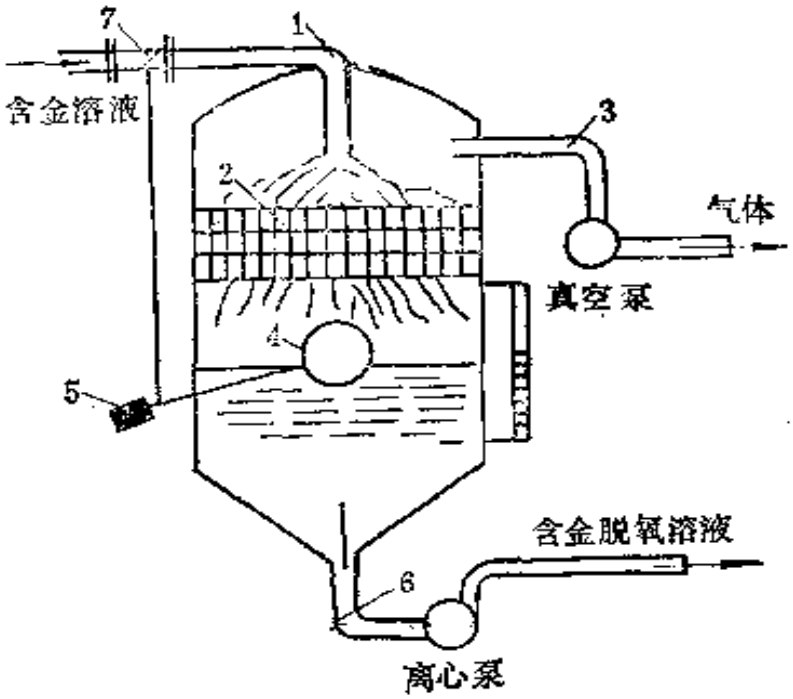


图 12.4 除气塔结构示意图

1—进液口；2—木格条；3—排气口；4—浮子；5—平衡锤；6—排液口；7—蝶阀

以氧化碱金属、除去水分及其他可挥发杂质，含铅高时可用15%苛性钠溶液除铅。锌粉置换得的金泥较纯净，可不经酸洗及焙烧而直接熔炼。干金泥的典型组成列于表12.3中。将干金泥与一定的溶剂混合后置于坩埚（石墨质或硅质）或小转炉内，在1200～1350℃的条件下熔炼1.5～2小时，杂质经造渣后排出，熔融体铸锭冷却后即得金银合金（合质金），其中金含量可达60%以上。金泥熔炼时的配料比列于表12.4中。多数选厂以合质金为最终产品，渣中含金和有色金属，碎磨后可用重选或混汞法回收粗粒金，重选精矿返回熔炼作业，尾矿可返至氰化作业或出售给冶炼厂处理。

选厂除产出合质金外，还可采用电解法、氯水浸出法或火法精炼法产出高品位金锭。电解法生产纯金的工艺流程如图12.5所示，汞齐蒸汞或锌沉金所得金泥配以银（金银比为1:2，金银总量大于98%）进行熔炼浇铸金银合金阳极板，以不锈钢板为阴极，合金板为阳极（套于丝绸袋中）在硝酸银（硝酸0.5～1%，

硝酸银5～10%）中进行银电解，槽压为1.2～1.8伏，电流密度为180～280安/米^2，槽温为30～45℃，极矩为50～60毫米。银电

表 12.3 干金泥的典型组成(%)

组 分	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	硫化物	SiO_2	Ca	有机质
含量（%）	10～50	1～5	2～15	5～30	10～50	1～6	2～20	1～5	1～10

表 12.4 含锌金泥熔炼时的配料比

物料组成	含石英少纯净的金泥	含石英少含锌多的金泥	含石英多的金泥
金 泥	100	100	100
碳酸钠	4	15	35
硼 砂	50	50	35
石英砂	3	15	—
萤 石	—	—	2

解得的银粉用于制取纯银，一部分返回浇铸含金阳极板。银电解阳极泥为“黑金粉”，用硝酸浸泡2小时，洗涤、烘干、熔炼后浇铸金阳极板。以三氯化金溶液为电解液，以金阳极板为阳极，以纯银板为阴极母板进行金电解，7～8小时后可将母板上的纯金板剥下作阴极，电解液含金140～220克/升，盐酸120～160克/升，槽压为0.2～0.6伏，电流密度为500～700安/米^2，极距35～40毫米，每槽电解周期为110～143小时。所得电解金用50%硝酸浸泡3～4小时，再用氨水浸泡3～4小时，金品位达99.95～99.99%，金回收率达90%，可用隔膜电解法制取三氯化金溶液。

国内某选厂曾用氯水浸出金泥的方法生产纯金。金泥烘干磨细后在水封搅拌槽中通氯气进行浸出，液固比为2:1，温度大于40℃下浸出6～7小时，金浸出率可达99%，过滤，热水洗涤浸渣，浸渣（含金量小于100克/吨）可返至氯化作业。所得贵液搅拌除氯后用亚硫酸钠(或亚铁盐)还原，用量为2～3千克/千克金，

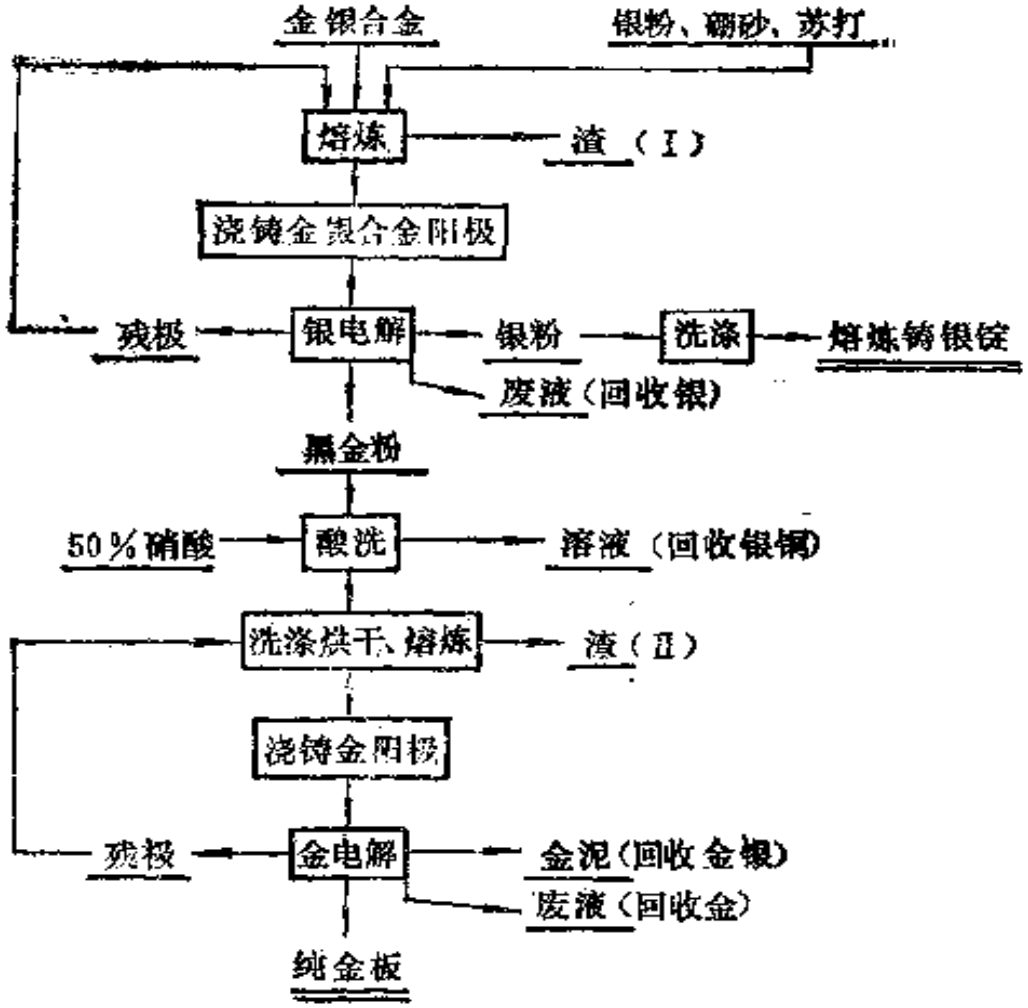


图 12.5 电解法生产纯金流程

还原时间约0.5～1小时。过滤洗涤后的金粉用稀硝酸洗涤，滤干后加适量硼砂作助熔剂进行熔铸，可得金含量为99.99%的金锭，若重选金精矿不含亚铁型还原物质，硫化物含量不超过1%的纯石英金精矿，可直接采用氯水浸出法生产纯金。若硫化物含量大于1%时，应预先进行氧化焙烧，焙烧温度为650～700℃，氯水浸出时的耗氯量为20～30千克/吨，浸出2小时，金浸出率可达93～98%。

合质金的火法精炼可用下列方法：1）硫化精炼，合质金含铜高时可将其与黄铁矿一起熔炼，使铜等贱金属造渣，产出高品位金锭和含少量金银的冰铜；2）氧化精炼：向熔融的低品位合质金中吹空气（或氧气）进行氧化精炼；3）氯化精炼：向熔融

的低品位合质金中通氯气，使银、铜等氯化造渣，金的纯度可达99.6%。

氰化提金的主要试剂为剧毒的氰化物。据报导，0.1克氰化钠或0.12克氰化钾，或口服0.05毫克氢氰酸均能使人丧命，0.1～0.14毫克氰化钠或0.06～0.09毫克氰化钾能使重达1千克的动物死亡，含氰化钠0.5毫克/升的污水能使重达10克的金鱼死亡，因此，含氰污水的排放将严重污染江河水系，危害人民的健康。我国的“工业企业设计卫生标准”中规定：地面水中氰化物的最高容许浓度为0.05毫克/升，车间空气中氰化氢气体的最高容许浓度为0.3毫克/米^3。为了确保安全，操作时应严格遵守安全操作规程，氰化物应存于阴凉干燥并有独立通风系统的库房内。

氰化污水中含有大量的简单氰化物、铜、锌、铁的氰络化合物以及硫氰酸盐和其他杂质，应切实加强氰化污水的管理和净化工作。处理含氰污水时，可采用漂白粉法、液氯法、硫酸亚铁-石灰法，空气吹脱法、电解法、液滴薄膜法、炉渣吸附法、离子交换法、臭氧法、过氧化氢和高锰酸钾等方法清除污水中的氰化物。漂白粉法和液氯法的净化效果最好，目前广泛用于生产实践中。其原理是在碱性介质中（pH＝8～9）用漂白粉（$CaOCl_2$）、漂粉精[$Ca(OCl)_2$]、次氯酸钠（NaOCl）或液氯使污水中的氰化物氧化为二氧化碳和氮气：

$$CN^- + HOCl = CNCl + OH^-$$

$$CNCl + 2OH^- = CNO^- + Cl^- + H_2O$$

$$2CNO^- + 3OCl^- + H_2O = 2CO_2\uparrow + N_2\uparrow + 3Cl^- + 2OH^-$$

净化时应控制投药量、介质pH值和净化时间。若净化废液中的余氯含量高，可延长反应时间，减少投药量或加少量硫酸联铵即可除去。

为了净化和回收污水中的氰化物，目前可采用：1)酸法暴气法：用硫酸（或SO_2）将污水酸化至pH＝2～3.5，加热至30～40℃，通空气使氰化物转化为氰化氢气体挥发，再用苛性钠或氢氧化钙溶液吸收，可得氰化物浓度为20～30%、苛性钠浓度为

1～2%的溶液，脱氰液过滤可得铜银沉淀物，滤液可排入碱性尾水中，稀释后外排；2）硫酸锌法：污水中加入硫酸锌，简单的氰化物和铜、锌氰络盐皆转变为白色的氰化锌沉淀，固液分离后，用硫酸分解氰化锌并用碱液吸收生成的氰化氢气体，可得氰化物溶液。酸分解时生成的硫酸锌可返回使用。此外，可用细菌分解法净化含氰污水。

12.4 硫脲法提金

硫脲法提金是一项日臻完善的无毒提金新工艺，已有40多年的研究历史。试验表明，硫脲溶解金银的速度高，毒性小，易再生，对铜、砷、锑、碳、铅、锌等不敏感。墨西哥科罗拉多矿从1982年起采用硫脲法处理含银尾矿，我国采用硫脲法处理重选金精矿和浮选金精矿的工艺也于1986年相继用于工业生产。

12.4.1 硫脲的基本特性

硫脲又名硫代尿素，结构式为 $S=C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$，分子量为76.12，为白色具光泽的菱形六面晶体，味苦，密度为1.405克/厘米^3，熔点为180～182℃，温度更高时分解，易溶于水，20℃时在水中的溶解度为9～10%，水溶液呈中性。

硫脲在碱性液中不稳定，易分解为硫化物和氨基氰，反应式为：

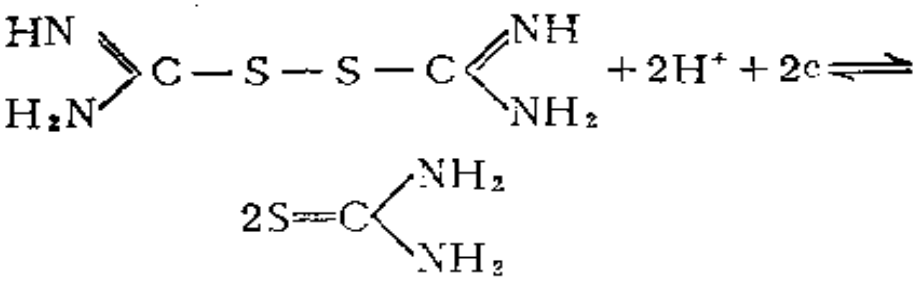
$$SC(NH_2)_2+2NaOH=Na_2S+CNNH_2+2H_2O$$

分解生成的氨基氰可转变为尿素：

$$CNNH_2+H_2O=CO(NH_2)_2$$

因此，硫脲在碱性介质中可与金属阳离子（如Ag^+、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Fe^{2+}等）生成硫化物沉淀。

硫脲在酸性液中具有还原性质，可被氧化剂氧化为多种产物，在室温下的酸性液中，硫脲易氧化为二硫甲脒，此外，还可生成具有较高氧化态的硫的产物（如元素硫和硫酸根等），但其反应速度慢：



$$CNNH_2 + S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons SC(NH_2)_2$$

$(SCN_2H_3)_2/SC(NH_2)_2$电对的标准还原电位为0.42伏，用能斯特公式表示的平衡式为：

$$e = 0.42 + 0.0295\lg a_{(SCN_2H_3)_2} - 0.0591\lg a_{SCN_2H_4} - 0.0591\,pH$$

从上式可知，硫脲浓度一定时，硫脲的平衡还原电位随介质pH值的降低而增大，即硫脲在酸性介质中较稳定。介质pH值一定时，硫脲的平衡还原电位随硫脲浓度的增大而降低。因此，从硫脲的稳定性考虑，溶金时宜采用硫脲的酸性稀溶液作浸出试剂。

硫脲在酸性或碱性液中加热时均发生水解：

$$SC(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\triangle} CO_2 + 2NH_3 + H_2S$$

因此，硫脲溶金的温度不宜太高。

由于稀硫酸为弱氧化酸，一般采用硫脲的稀硫酸溶液作浸出剂，且应先加酸后加硫脲，以免矿浆局部温度过高而使硫脲水解失效。

硫脲本身毒性小，无腐蚀性，对人体无损害，硫脲浸金废液含一定的硫脲分解产物，一般经石灰处理后可外排灌溉农田。

12.4.2 硫脲溶金和沉金的化学过程

试验证实，在氧化剂存在下，金呈$Au(SCN_2H_4)_2^+$络阳离子形态转入硫脲酸性液中，较一致地认为硫脲溶金属电化腐蚀过程，其电化方程可以下式表示：

$$Au(SCN_2H_4)_2^+ + e \rightleftharpoons Au + 2SCN_2H_4$$

25℃时测得$Au(SCN_2H_4)_2^+/Au$电对的标准还原电位为+0.38±0.01伏，故其平衡条件为：

$$e = 0.38 + 0.0591\lg a_{Au(SCN_2H_4)_2^+} - 0.118\lg a_{SCN_2H_4}$$

因此，其平衡还原电位仅与硫脲浓度和硫脲金络阳离子浓度有关。但$Au(SCN_2H_4)_2^+/Au$电对与$(SCN_2H_3)_2/SCN_2H_4$电对的标准还原电位相近（分别为0.38伏和0.42伏），所以选择适宜的氧化剂是硫脲酸性液溶金的一个关键问题。较适宜的氧化剂为Fe^{3+}和溶解氧：

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$$

$$\varepsilon^{\circ}_{O_2/H_2O} = +1.229\text{伏}$$

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\text{伏}$$

因此，硫脲溶金的化学反应式可表示为：

$$Au - 2SCN_2H_4 + Fe^{3+} = Au(SCN_2H_4)_2^+ + Fe^{2+}$$

$$Au + \frac{1}{4}O_2 + H^+ + 2SCN_2H_4$$

$$= Au(SCN_2H_4)_2^+ + \frac{1}{2}H_2O$$

与氰化溶金相类似，硫脲溶金主要受扩散过程控制，由菲克定律可得：

$$\frac{[SCN_2H_4]}{[O_2]} = \frac{4D_{O_2}}{D_{SCN_2H_4}}$$

室温条件下，$D_{O_2} = 2.76 \times 10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$，$D_{SCN_2H_4} = 1.1 \times 10^{-5}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$，代入可得：

$$\frac{[SCN_2H_4]}{[O_2]} = 4 \times \frac{2.76 \times 10^{-5}}{1.1 \times 10^{-5}}$$

$$= 10$$

即溶液中硫脲的游离浓度与溶解氧浓度之比为10左右时，金的溶解速度达最大值。室温常压下氧在水中的饱和浓度为8.2毫克/升（相当于0.27×10^{-3}摩尔/升），故相应的硫脲浓度应为5.4×10^{-3}摩尔/升，约相当于0.05%。若采用高价铁离子作氧化剂，由于其浓度可以调节，所以相应的硫脲浓度要高得多。

根据硫脲浸金贵液中金含量的高低，可采用铁、铝置换或电积的方法沉金，所得金泥熔炼可得合质金。金熔炼的工艺与氰化金泥的熔炼相同。

14.4.3 硫脲溶金的主要影响因素

硫脲溶金时金的浸出率主要取决于介质pH值、氧化剂类型与用量、硫脲用量、矿物组成、金粒大小、浸出温度、浸出时间及浸金工艺等因素。

硫脲提金时，一般采用硫酸调整介质酸度，增大溶液酸度可以提高硫脲的稳定性和溶液中硫脲的游离浓度。介质酸度与硫脲浓度有关，酸度应随硫脲浓度的提高而降低，理论计算与试验表明，在常用硫脲用量条件下，介质pH值以小于1.5为宜。但介质酸度不宜太大，否则会增加杂质的酸溶量。

硫脲溶金需添加一定量的氧化剂。常见氧化剂的还原电位值列于表12.5。从表中数值可知，较为理想的氧化剂为二氧化锰、二硫甲脒，高价铁盐和溶解氧，其他氧化剂的氧化能力太强。试验表明，采用漂白粉、高锰酸钾、重铬酸钾作氧化剂时，金浸出率低，且溶液中很快出现元素硫沉淀。金矿物原料中通常含大量杂质，

表 12.5 某些常见氧化剂的还原电位(ε°)值(伏)

氧化电对	H_2O_2/H_2O	MnO_4^-/Mn^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Cl_2/Cl^-
ε°	1.776	1.507	1.447	1.395
氧化电对	ClO_3^-/Cl_2	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	O_2/H_2O	MnO_2/Mn^{2+}
ε°	1.385	1.333	1.228	1.228
氧化电对	NO_3^-/HNO_2	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$\frac{(SCN_2H_3)_2}{SCN_2H_4}$	SO_4^{2-}/H_2SO_3
ε°	0.94	0.77	0.42	0.17

硫脲酸性液溶金时不可避免地会有部分酸溶铁等杂质进入浸液中，只要维持矿浆中溶解氧的浓度，高价铁盐即可得到不断再生。由于高价铁盐浓度可调节，且其氧化速率较溶解氧大，因此，硫

脲酸性液溶金在动力学上较氰化溶金有利。

硫脲为有机络合剂，在酸性液中可与许多金属阳离子形成络阳离子，某些金属硫脲络阳离子的解离常数(pK值）列于表12.6中。从表中数据可知，除汞硫脲络阳离子较金硫脲络阳离子稳定外，其他金属硫脲络阳离子的稳定性较小，因此，硫脲酸性液溶金具有较高的选择性，但原料中的铜、铋氧化物会酸溶，会与硫脲络合，降低硫脲浸金效果和增加硫脲用量。原料中含较多量酸溶物（如二价铁、碳酸盐、有色金属氧化矿物等)和还原性组分，会增加酸耗和消耗氧化剂，降低金的浸出率。试验表明，原料中的锑、砷、铜、铅等硫化矿物对硫脲浸金的有害影响较小，故硫脲酸性液可从复杂的难选金矿物原料中选择性提取金银。

金粒大小是金浸出率的主要影响因素之一，含金原料应再磨

表 12.6　硫脲络阳离子的解离常数(pK值)

络阳离子	$Au(SCN_2H_4)_2^+$	$Ag(SCN_2H_4)_3^+$	$Cu(SCN_2H_4)_4^+$	$Cu(SCN_2H_4)_3^+$
pK值	22.10	13.6	15.4	12.82

络阳离子	$Cd(SCN_2H_4)_3^{2+}$	$Hg(SCN_2H_4)_4^{2+}$	$Hg(SCN_2H_4)_3^{2+}$
pK值	2.12	26.3	21.9

络阳离子	$Pb(SCN_2H_4)_3^{2+}$	$Bi(SCN_2H_4)_4^{3+}$	$Bi(SCN_2H_4)_3^{3+}$
pK值	1.77	11.94	1.19

至金粒暴露，使金粒能与硫脲酸性液接触才能将其浸出，故金浸出率在一定程度上随磨矿粒度的降低而提高。若金呈微粒金包裹在硫化矿物和石英脉石中，则硫脲无法将其溶解。

硫脲溶金速度随浸出温度的上升而提高，但硫脲的热稳定性较小，故矿浆温度不宜超过55℃，一般均在室温下进行硫脲提金。将浓硫酸加入矿浆中会使矿浆升温，因此，一般应先加酸，待矿浆被酸化后再加硫脲，以免硫脲产生热分解和自然分解。

金的浸出率一般随硫脲用量的增加而增大。由于硫脲溶金主要靠高价铁离子作氧化剂，溶液中的高价铁离子浓度远较溶解氧浓度高且可调节，故硫脲溶金的硫脲浓度较高。硫脲用量因原料金含量而异，其单耗（千克/吨）为几千克至几十千克。

硫脲溶金速度较高，金浸出率随浸出时间增加而增加，但硫脲浸金时间与浸金工艺有关，采用一步法提金工艺可显著缩短浸金时间。

由于硫脲金络离子的稳定常数比氰金络离子的稳定常数小得多，因此，用常规工艺（CCD)处理易选金矿物原料时，硫脲提金的浸出率比氰化法低。若采用一步法（如CIP、CIL、RIP等）工艺，使矿浆中已溶金的浓度始终维持最低值，则可加速溶金过程，提高金的浸出率。

12.5 炭浆法和矿浆树脂法提金

12.5.1 炭浆法

1847年人们已发现活性炭可从溶液中吸附贵金属的特性，开始只从清液中吸附金，将载金炭熔炼以回收金。由于须制备清液和活性炭不能返回使用，此法在工业上无法与广泛使用的锌置换法竞争。1934年人们直接从矿浆中吸附金，1952年J.B.扎德拉（Zadra）等用热氢氧化钠与氰化钠混合液从载金炭上解吸金银获得成功，从氰化矿浆中用活性炭吸附金银工艺才趋于完善。1961年炭浆法开始小规模地在美国科罗拉多州卡尔顿选厂使用，完善的炭浆工艺于1973年首先用于美国南科他州霍姆斯特克金选厂（处理量为2250吨/日)。1975年以后陆续在美国、南非、澳大利亚等地建立了几十座炭浆提金厂。我国于1985年自行研究和设计了灵湖金矿和赤卫沟金矿两座炭浆厂，至今已有8座炭浆厂在生产。

炭浆法工艺由原料制备、搅拌浸出与逆流炭吸附、载金炭解吸、电积或脱氧锌粉置换、熔炼铸锭及活性炭的再生等主要作业组成（图12.6）。含金原料碎磨至适于氰化的粒度，用筛分法除

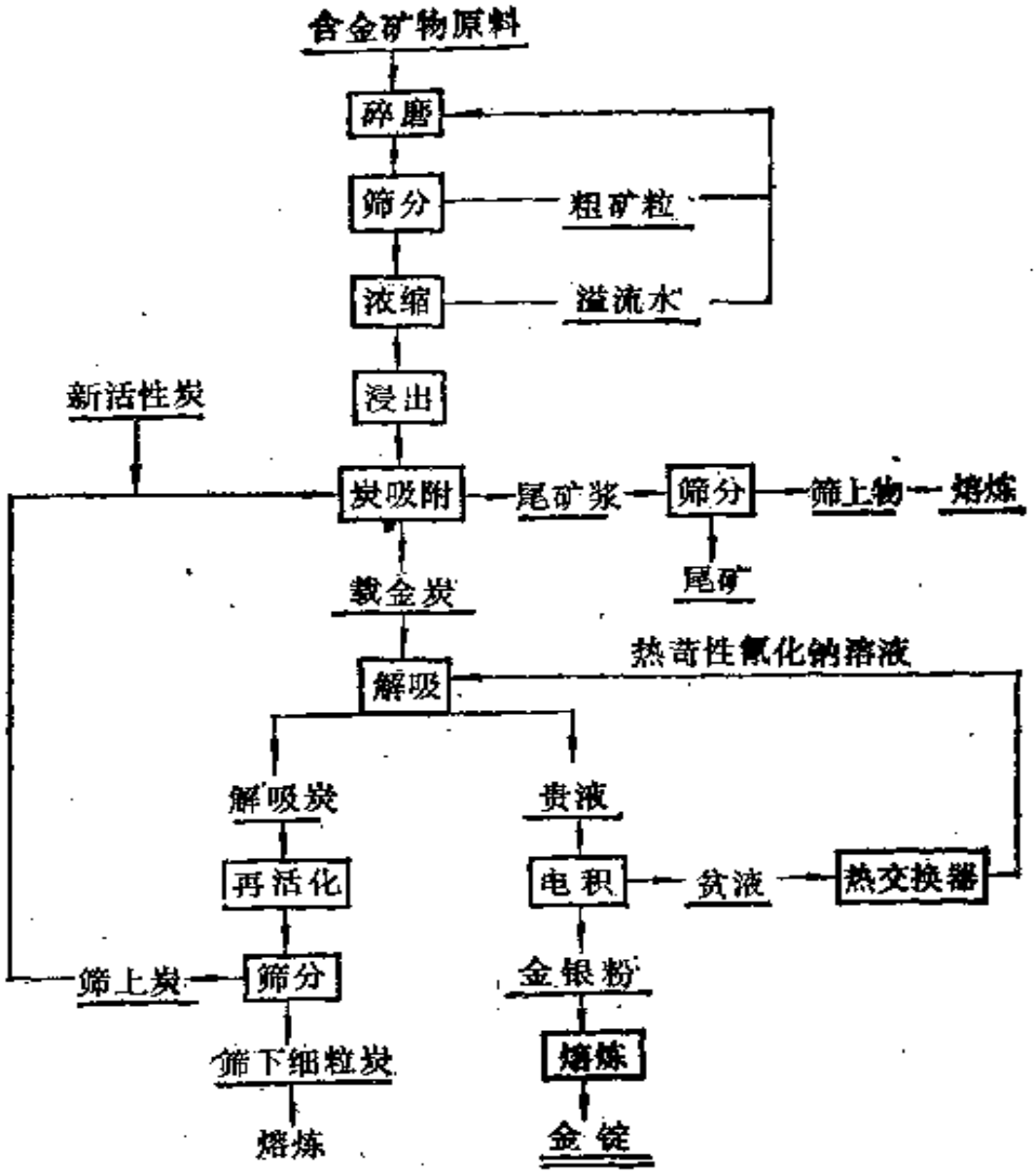


图 12.6　回收金银的氰化炭浆厂流程

去大于28目的砂砾、木屑、塑料炸药袋及橡胶轮胎等碎片，再经浓缩脱水以保证浸出矿浆浓度为45～50%。搅拌浸出与常规氰化相同，一般为5～8槽。氰化矿浆送入搅拌吸附槽(炭浆槽)，进行4～6槽逆流炭吸附，仍可将空气、石灰乳和氰化物加入炭浆槽，最后1～2个槽可不加氰化物以降低尾矿浆中的氰化物含量。炭吸附总时间一般为5～8小时，炭载金 3～7 千克/吨。载金炭送至解吸槽(塔) 中解吸，目前可用四种方法解吸：1)热苛性氰化钠溶液解吸：用1%NaCN＋1%NaOH，在80～93℃和常压条件下解吸

24～48小时；2） 低浓度苛性氰化钠加酒精解吸：用20%酒精、1%NaOH +0.1%NaCN溶液，在80℃和常压下解吸5～6小时；3)加温加压解吸：用1%NaOH+1%NaCN,在135℃和3.5千克/厘米^{2}压力下解吸6～12小时；4)高浓度苛性氰化钠溶液解吸：用2%NaOH+4%NaCN在90℃下浸泡4～8小时，然后用4个床体积的低浓度苛性氰化钠热溶液洗涤5小时，再用3个床体积的热水洗4小时，我国灵湖，赤卫沟采用此法。

载金炭解吸可得含金达600克/米^{3}的高品位贵液，可用电积法或常规的锌粉置换法沉金。电积在有机玻璃或塑料电积槽中进行。采用不锈钢阳极，钢棉阴极，阴极电流密度为6～10安培/米^2，槽压3～3.5伏，电积8～12小时，阴极采用逆向位移，从第一槽取出阴极钢棉送熔炼，钢棉含金40%左右。

解吸后的炭先用稀硫酸（硝酸）酸洗，以除去碳酸钙等聚积物，经几循环后需进行热力活化以恢复炭的吸附活性。炭的热力活化在回转窑中进行，在无空气存在下将炭加热至700℃左右，保温30分钟，然后倒入水淬槽中冷却，经16目筛子筛出细炭后返回炭吸附回路。

炭浆工艺技术经济指标除与氰化条件，矿石性质，金粒大小等因素有关外，还与活性炭类型、炭的粒度、每级炭量、串炭时间、吸附级数、每级炭停留时间及炭的损失量等因素有关。对活性炭的活性、孔径、孔容积、机械强度等均有严格的要求，国外炭浆厂全都采用椰壳炭，合适炭粒度为6～16目，堆积法可用12～30目的活性炭粒。国内除用椰壳炭外，还广泛采用国产GH-17型杏核炭，其性能与椰壳炭大体相同，只是粒度细些。

氰化炭浆工艺与常规氰化法比较具有许多优点，最突出的是该工艺取消了浓缩、过滤和洗涤等固液分离作业，所以占地面积小，设备投资少，尤其对粘性矿石、沉降过滤性能差的含金矿物原料，其优点更突出。对含可溶性镍、铜的金原料，炭浆法也能适应，因镍、铜、铁杂质对炭吸附金影响小，但对锌粉沉金有害。炭浆法电积得的金银粉较纯，熔炼时的熔剂耗量要低得多（与传

统氰化法比较)。但炭浆法存在全部矿浆在吸附前须通过24目筛网，部分金损失于无法回收的被磨损的细粒炭上，操作较锌粉置换法复杂等缺点。

南非明特克（Mintek)选厂在炭浆法基础上改为边氰化边吸附工艺，即炭浸工艺（CIL)，该工艺可缩短生产周期，节省基建投资，减少生产过程中金的滞留量，但炭的磨损量会有所增加。

炭浆（或炭浸）工艺除用于氰化提金外，也可用于硫脲提金，硫脲炭浸工艺较硫脲铁浆工艺优越，可减少硫酸及铁板耗量，缩短浸出时间，获得高得多的金泥品位，流程简化等。硫脲炭浸工艺的指标可接近或超过氰化炭浆的指标。我国于1986年对某矿进行了完整的硫脲炭浸提金试验。

12.5.2 矿浆树脂法

1906年已发现离子交换吸附金，1945年F.C.纳科德(Nachod) 提出了离子交换树脂提金的方法，1949年英国公司用IR-4B弱碱性树脂从氰化液中提金的试验获得成功；1967年在苏联乌兹别克共和国穆龙陶金矿建立了第一座含大量原生粘土金矿石的氰化离子交换吸附金的试验厂（200吨/日)。至今苏联有五个选厂和加拿大大黄刀二个选厂使用矿浆树脂法提金，津巴布韦、南非等地建成了若干中间试验厂。矿浆树脂法也有先氰化后吸附（RIP）和氰化和吸附同时进行（RIL）两种工艺。由于合成树脂的选择性吸附较差，目前矿浆树脂法还不如锌置换法经济，但此工艺用于传统氰化—锌置换法难于处理的含粘土、石墨、沥青页岩、氧化铁等天然吸附剂的金矿石和砷金等复杂矿石时，则可提高金回收率，且目前主要用矿浆树脂法（RIP)。

氰化矿浆树脂法用的树脂为强碱性阴树脂、弱碱性阴树脂或混合碱性阴树脂，从对金的吸附动力学特性而言，以强碱性阴树脂和混合碱性阴树脂较好，在苏联则广泛使用AM-26型混合碱性阴树脂从氰化矿浆中提金。氰化矿浆树脂法提金的典型流程如图12.7所示，送氰化矿浆浓度为40～50%，氰化矿浆送入泊秋克槽中进行逆流吸附，产出饱和载金树脂和尾矿浆，尾矿浆送净化前须经

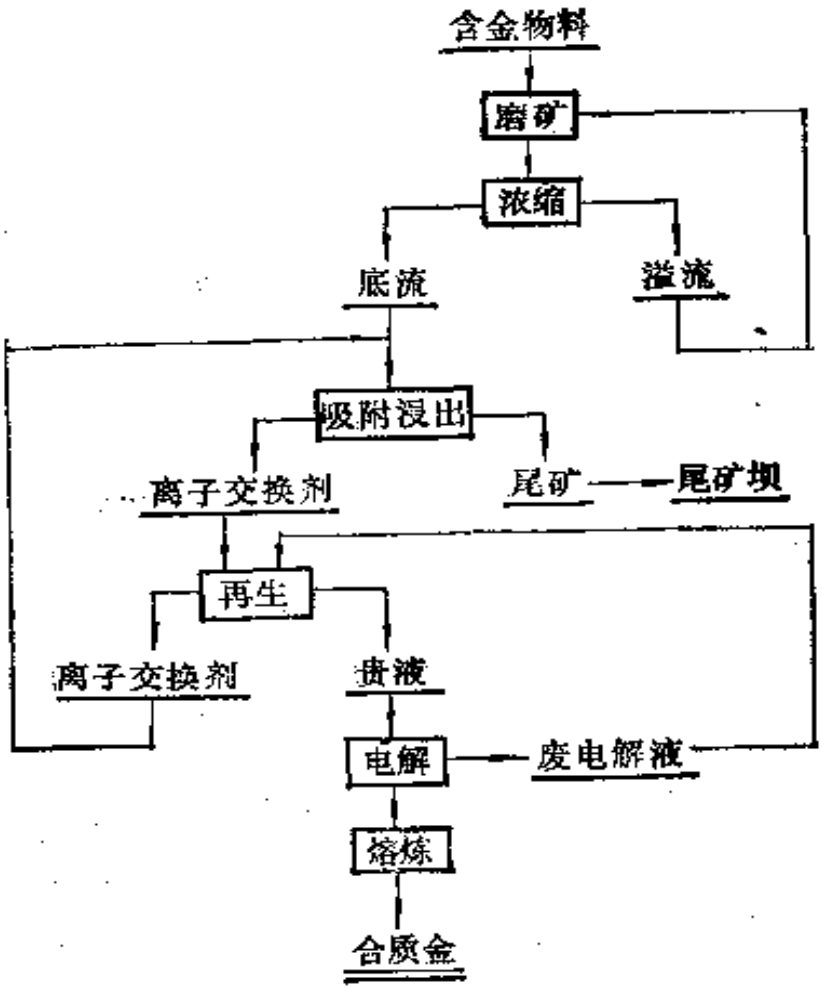


图 12.7 矿浆树脂法提金流程

检查筛分以回收漏失的载金树脂。载金树脂用筛分法与矿浆分离后，加水洗涤，送跳汰分出大于0.4毫米的矿砂，矿砂经摇床选别产出精矿返回再磨矿，跳汰产出的饱和载金树脂送再生工段解吸提金。苏联某选厂AM-2Б阴树脂再生的流程如图12.8所示，流程包括洗泥（4小时）、氯化(30小时)、洗涤氯化物（15小时）、酸处理（30小时）、吸附硫脲（30小时）、金解吸（75小时）、洗涤硫脲（30小时）、碱处理（30小时）和洗涤碱（30小时）等9个作业，全过程约需259小时，可据具体条件、矿石性质和树脂及吸附的组分而适当减少若干作业。洗泥最好用热水以洗除矿泥和木屑。氯化采用4～5%$NaCN$溶液以除去树脂中的铁、铜等氰络合物，一般只在铁铜积累到严重影响树脂吸金容量时才进行氯化处理。然后用清水

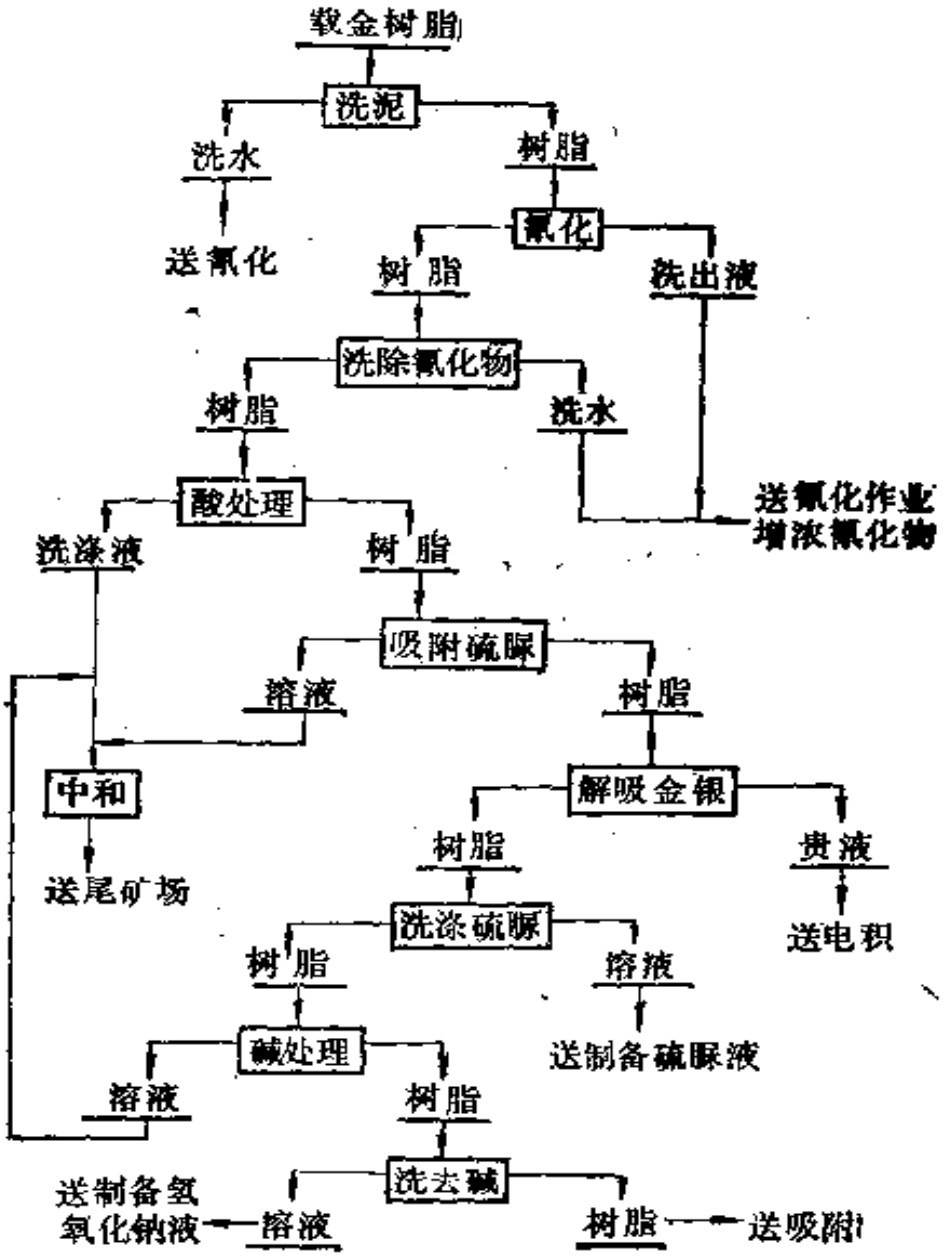


图 12.8　饱和载金树脂再生流程

洗除树脂床中的氰化物溶液。酸处理采用0.5～3%的稀硫酸溶液，以溶解锌和部分钴氰络合物，并使氰化物和CN^-呈氰氢酸挥发。硫脲为金的良好解吸剂，采用3%硫酸和9%硫脲的混合液作解吸剂，解吸作业常在串联的几个柱中逆流进行，可得高品位的解吸液和提高金的回收率。树脂床中的硫脲须用水洗净，否则返回吸附时会在树脂相中生成难溶的硫化物沉淀而降低树脂的交换容量，经解吸并洗去硫脲的树脂须用3～4%NaOH溶液处理，以除

去树脂相中的硅酸盐等不溶物，并使树脂由SO_4^{2-}型转为OH^-型，碱处理液与上述酸处理液中和后弃去。用清水洗净树脂床中碱液后可重新返回吸附浸出作业使用。

矿浆树脂法与炭浆法一样可省去昂贵的固液分离作业以及贵液的澄清、除气等工序，可缩短氰化时间、提高金回收率及减少金在尾矿中的损失。与炭浆法比较，某些阴离子交换树脂的吸附速率和吸附容量较活性炭高；载金树脂可在室温下解吸，不需定期进行热再生；有机物（浮选药剂、机油等）不会使树脂中毒。但阴树脂对贱金属氰络合物的吸附量较活性炭的选择性差，树脂的密度较活性炭小。矿浆树脂法与炭浆法比较，认为其优点在于反应速度较快，饱和容量较高，操作简单，解吸再生费用低等化学方面，其不利的在于树脂粒度小，密度低等物理方面的因素。

矿浆树脂法除用于从氰化矿浆中提取金银外，也可用于从硫脲浸出矿浆中提取金银，此时宜用RIL法，但树脂类型，具体浸出和再生工艺条件则完全不同。

12.6 高温氯化法提金

含微粒金的低品位多金属含金矿物原料可采用高温氯化挥发的方法处理，以综合回收金和其他有用组分。这是一种有前途的提金方法，但仍处于试验研究阶段。

如国内某矿浮选得的金铜硫混合精矿，组成（%）为：金39.09克/吨、银187.46克/吨、铜6.8、铅0.65、硫42、铁40。浮选分离得金铜精矿和含金硫精矿，金铜精矿送冶炼厂处理，含金6克/吨的硫精矿氰化指标低，只好堆存。以混合精矿进行高温氯化挥发的扩大试验流程如图12.9所示。沸腾焙烧、制酸是为了回收混合精矿中的硫。焙砂组成（%）为：金55克/吨、银194.2克/吨、铜2.24、铅0.3、锌0.5、铁55.3、硫1.8、水0.5～1.0。焙砂中金铜锌的回收率分别为98.81%、97.74%和98.37%，铅的回收率较低，其挥发损失较大。将焙砂再磨至70%以上的－325目，以保证氯化球团的强度，然后加入7～8%的氯化钙制

成8～12毫米的球团，再在250～300℃条件下干燥，干球水分小于1%，氯化钙含量为8～10%。干球易吸潮，应立即送往回转窑

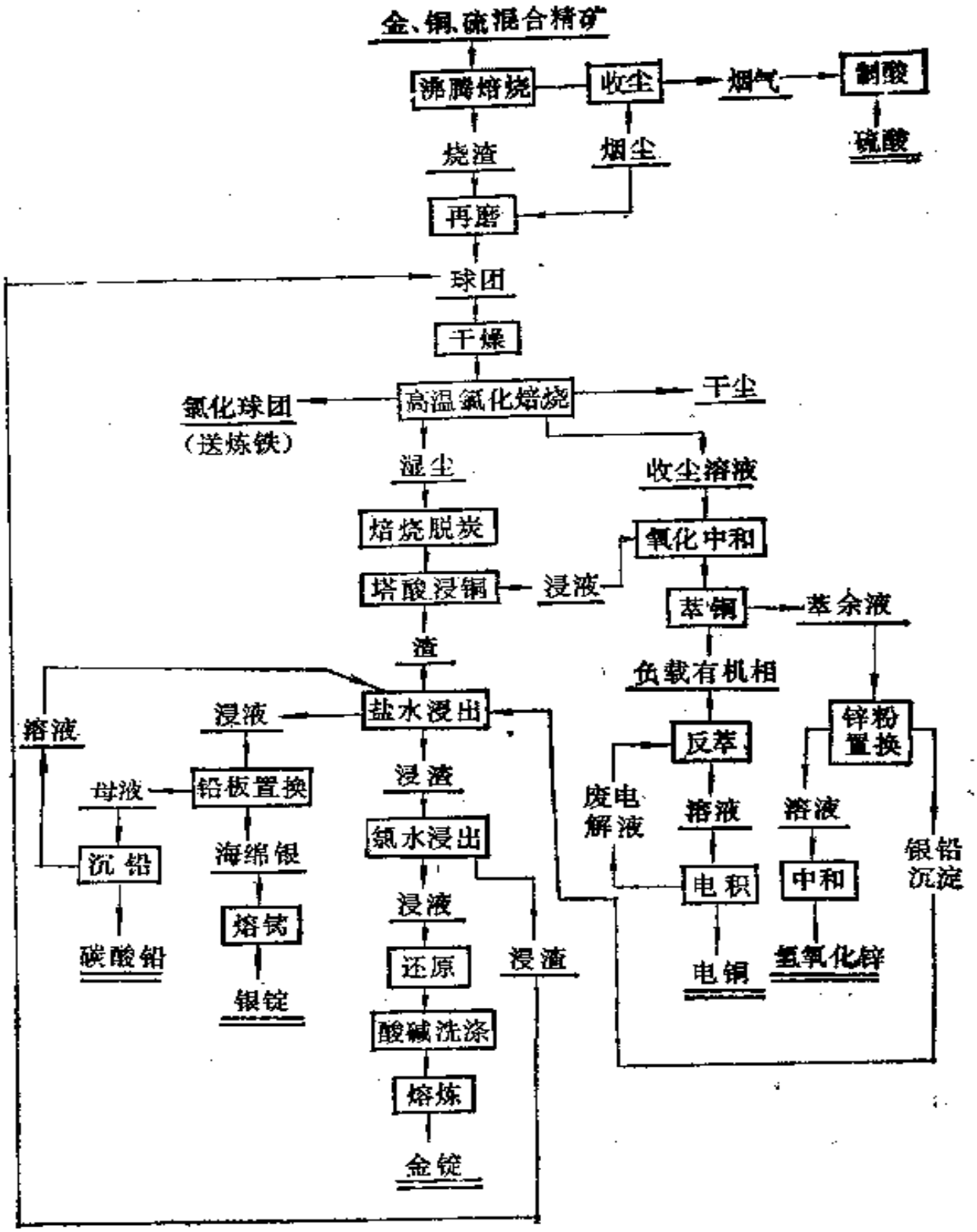


图 12.9 高温氯化法处理某金铜混合精矿的扩大试验流程

进行高温氯化挥发，温度为1050～1080℃，窑内烟气含氧5～7%，球团在窑内停留时间为90分钟，此时金、银、铜、锌、铅等金属及其化合物皆呈氯化物形态挥发。反应生成的金氯化物不稳定，很快分解为单体金。烟尘的物相分析表明，金在烟尘中全呈单体形态存在。试验中各组分的氯化挥发率（%）为：金98.87、银96.58、铜95.31、铅90.6、锌89.27。挥发后的球团含铁56～58%，可作高炉炼铁的原料。

氯化烟尘经烟尘室、沉降斗、管道、冲击洗涤器、文氏管和湿式电收尘器除尘，得到干尘、湿尘和收尘溶液。干尘因金属含量低而返回重新球团。湿尘成分(%)为：金0.5、银2～3、铜5～7、锌0.16～0.2、铅8.0、碳2.0。因回转窑烧油不正常致使湿尘中碳含量较高。因此，浸铜前必须焙烧脱碳，再用塔酸（是废气经洗涤塔回收的混合酸）浸铜。塔酸成分为HCl：H_2SO_4：H_2O=5：2：9.3，铜浸出率大于95.5%，浸液含铜约20克/升，浸铜液与收尘液合并送去提铜，塔酸浸渣用氯化钠溶液浸出，在氯化钠浓度280克/升，固：液＝1：8～10、温度为70～80℃条件下浸出二小时，银铅浸出率大于98%，渣中银铅含量分别降至110～180克/吨和0.041～0.089%。然后采用铅板置换和碳酸钠沉淀法分别从浸液中回收银铅，铅板置换在70～80℃条件下进行2小时，可得品位大于85%的海绵银，置换率为98.6～99%，再在1000～1050℃条件下加硼砂和碳酸钠进行熔铸可得品位大于95%的银锭。铅置后液含铅6～12克/升，在70～80℃条件下用碳酸钠沉铅，终了pH≤7，铅沉淀率达99%，沉淀物铅含量大于52%。

除银铅后的盐浸渣用氯水浸金，后用亚硫酸钠还原法从浸液中析出金粉。在室温、固液比为1：2条件下用氯气浸出三小时，金浸出率可达99%，渣中金含量可降至20克/吨以下，浸渣返回球团作业。从氯水浸液中沉金可用亚硫酸钠、硫酸亚铁和二氧化硫等作还原剂，试验中采用亚硫酸钠，还原率达99.9%，还原后液含金量小于1.2毫克/升。金粉中含少量的铜铅银等杂质，可用

1%NH_4Cl+5%NH_4OH溶液洗涤，再用离子交换水洗涤除银铅，再用1%硝酸和离子交换水洗涤除铜。净化后的金粉在1200～1250℃下熔铸得金锭，其中金品位大于99.5%，金的直接回收率大于98%。

绝大部分铜锌及少部分铅进入收尘液中，其组成（克/升）为：铜14.7、锌3.46、铅0.83、金0.0005、银0.32。一般可采用铁置换法或中和水解法从中回收各有用组分，但流程复杂，金属回收率低。试验采用萃铜和锌粉置换沉银铅的流程。萃铜前用石灰中和至pH＝1～1.5以除硫酸根、然后使pH值增至2.8～3.0，鼓入空气并加温至80～90℃，使铁水解沉淀。硫的沉淀率为95%，铁的沉淀率达79%以上，铜在渣中的损失率约1%。固液分离后，在25～30℃，O/A＝1：1条件下用30%环烷酸锌皂煤油液萃铜，接触时间约15分钟，负载有机相含铜4.12克/升，锌0.18克/升，采用含铜15.1克/升，酸度为1.93*N*的废电解液作反萃剂，在20℃、O/A＝2：1条件下反萃，可得含铜60克/升的富铜液，电积可得电铜，铜回收率为98%。铜萃余液中的少量银铅可用锌粉置换法回收，置换得的海绵状银铅沉淀物返至盐浸作业，置后液用石灰中和至pH＝7～9以沉锌，锌沉淀率约98%。

从上可知采用高温氯化法处理含微粒金的难选多金属金精矿可简化选矿流程，提高金的回收率，有用组分的综合利用系数高，是一种有前途的方法，但氯化挥发过程比较复杂，尚需解决回转窑结窑，提高球团质量、降低成本和扩大方法适应性等一系列问题。

13 钽铌矿物原料的化学选矿

13.1 概述

钽、铌金属的熔点高、抗腐蚀性强、导热率高，吸气性好，热中子俘获截面小，钽铌氧化膜的整流和介电性能（尤其是钽氧化膜）好，因而钽铌被广泛用于化学、机械制造、电子、钢铁和原子能等工业部门。铌主要用于生产铌钢，用于制造各工业部门的大型设备构件、管道等，钽主要用于生产钽电容器，用于国防、宇航和民用电子工业中。

地壳中钽铌的平均含量分别为2.1×10^{-4}%和2.4×10^{-3}%，自然界中的钽铌矿物有130余种，其中有工业价值的主要有钽（铌）铁矿、黑稀金矿、易解石、烧绿石（黄绿石）、褐钇铌矿、细晶石、钽锡矿等，此外，钽铌还常存在于钛铁矿、黑钨矿、锡石、金红石等矿物中。钽铁矿和铌铁矿为类质同晶系矿物，烧绿石和细晶石也是类质同晶系矿物，其中的钽铌含量波动较大，甚至同一矿床也不尽相同。对钽铌矿床的工业要求常据矿床的地质特征、采矿的技术条件、矿石的复合程度、矿石处理工艺及矿区的地理、经济等特点而异。对钽铌砂矿床一般要求钽铌矿物总量的含量大于50克/米^3，对钽铌原生矿要求钽铌氧化物总量大于0.02%，对烧绿石碱性岩、酸性岩及碱性花岗岩矿床要求氧化铌含量大于0.08～0.1%，若为单一钽矿一般要求氧化钽含量大于0.01%。

钽铌矿床的特点是原矿品位低，有用矿物组成复杂。钽铌矿物的密度大于4和常具有弱磁性，常用重选或强磁选的方法进行粗选以除去大量尾矿，然后采用物理选矿和化学选矿法进行精选，获得合格的钽铌矿物精矿或化学精矿。若钽铌呈单独矿物存在且嵌布粒度较粗时，用物理选矿法可得合格的钽铌矿物精矿；若钽铌矿物呈微细粒嵌布或呈类质同象形态存在于钛铁矿、黑钨

矿、锡石等矿物中时，物理选矿只能起初步富集作用，粗精矿须用化学选矿法将各有用组分分离而得到各有用组分的化学精矿。因此，用化学选矿法综合回收各有用组分是钽铌矿物原料选矿的

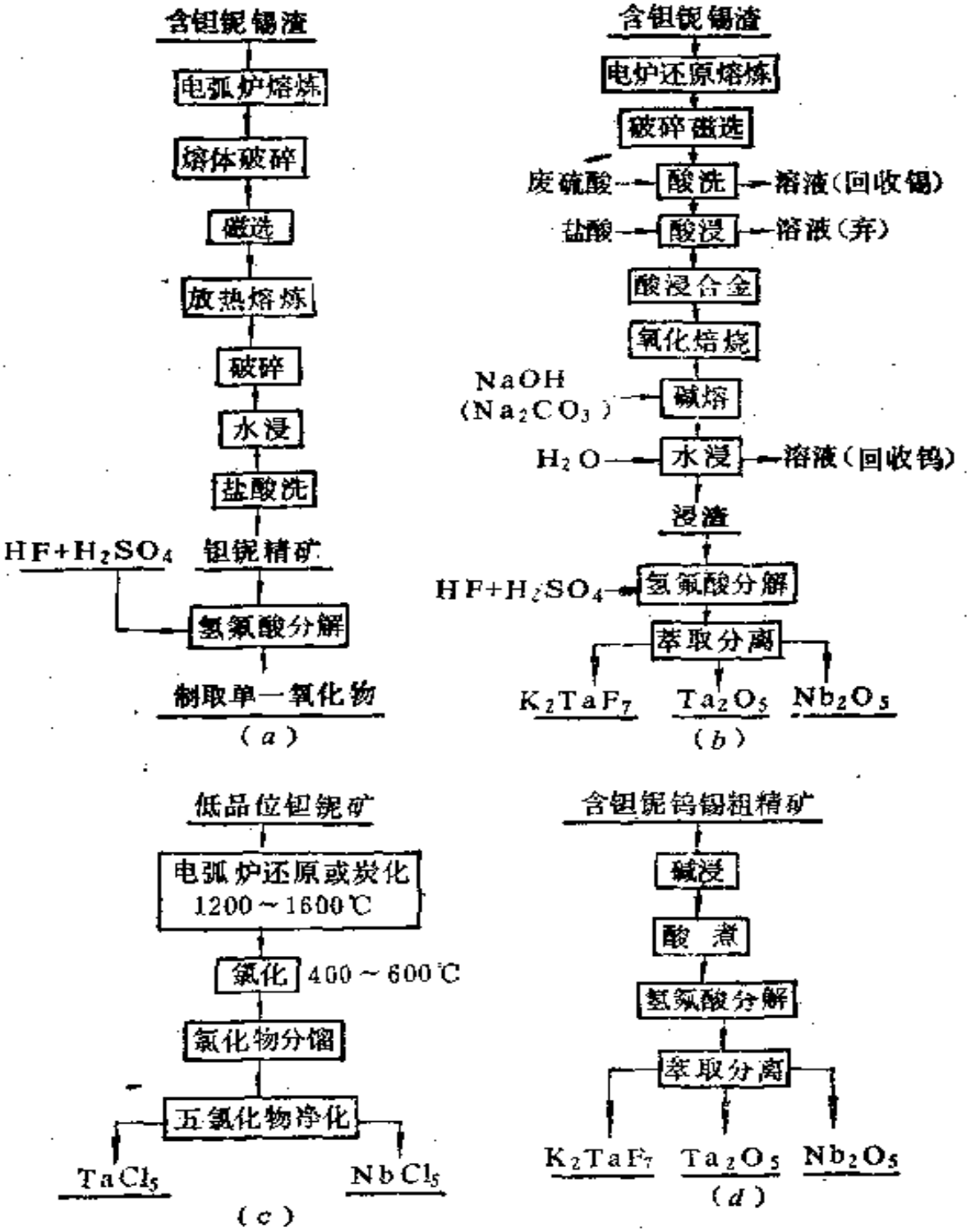


图 13.1 低品位钽铌矿物原料化学选矿原则流程

一个重要特点。

钽铌矿物原料的化学选矿一般可用电炉还原法或酸碱浸出法处理低品位钽铌原料，预先富集钽铌和综合回收各有用组分。所得钽铌富集物可用氢氟酸分解法或氯化法分别制取单一氧化物或氯化物，其原则流程如图13.1所示。

氯化分解钽铌富集物以得到单一钽铌氯化物流程的主要问题是如何提高氯化效率、各氯化物分馏及设备防腐蚀等，该法是钽铌分离的方向之一。目前，钽铌贫矿和锡渣的处理仍以电炉法较适宜，若电力充足可用此法。国内主要采用氢氟酸分解法，然后在硫酸—氢氟酸体系中萃取分离钽铌，处理贫钽铌矿物原料以制取单一的氧化物或金属粉末。

13.2 低品位钽铌矿物原料的富集

处理低品位钽铌矿物原料时，一般先用物理选矿法丢弃大量尾矿，然后用化学选矿法除杂及综合回收某些有用组分以得到钽铌富集物送后续作业制取单一钽铌氧化物或金属粉末。

如国内某矿为气成热液含钽、铌、锆、钨、锡浸染型矿床，出露地表部分风化严重，矿体中钽铌钨锡的矿化规律有同步消长关系。原矿品位（%）为：$Ta_2O_5$0.013、$Nb_2O_5$0.011、$WO_3$0.025、Sn0.159、$ZrO_2$0.0168、Ga0.0028、$TiO_2$0.01。原矿由40多种矿物组成，主要有用金属矿物为锡石（包括磁性锡石）、黝锡矿、胶态锡石、铌锰矿、锰钽矿、钽铁矿、铌铁矿、细晶石、钛钽铌矿、富铪锆石、普通锆石、黑钨矿、白钨矿及少量的金红石、独居石、磷钇矿、沥青铀矿等，脉石矿物主要为石英、钠长石、钾长石、白云母、黄玉、石榴子石等。钽铌矿物主要为钽铌铁矿、锰钽矿、铌锰矿及少量钛钽铌矿、细晶石。它们呈微细粒状态分布于石英、钠长石粒间，与黑色锡石、富铪锆石密切共生。独立钽铌矿物中的钽铌量为钽铌总量的50%，呈微粒嵌布或类质同象形态存在于锡石和黑钨矿中的钽铌量占钽铌总量的30%。电子探针扫描证实，钽铌以其矿物相呈显微或超显微体状

态存在于黑色锡石和黑钨矿中，其包裹粒度一般为0.014毫米，最小为0.002毫米。

该厂原矿经破碎、棒磨后用跳汰、摇床、离心机和皮带溜槽等重选设备进行粗选，得到粗粒毛精矿和细粒毛精矿。毛精矿品位（%）为：Sn约20、WO_3约10、$(Ta+Nb)_2O_5$ 4～5。毛精矿中的钽铌约50%呈独立矿物存在，约40%存在于锡石中，约3%存在于黑钨矿中。毛精矿采用物理选矿和化学选矿法进行精选（图13.2），得到钽铌钨精矿、钽铌锡渣、电铜、精锡和合成白钨等五种产品。钽铌钨精矿及钽铌锡渣的化学组成列于表13.1中，钽铌钨精矿中的钽铌量约占总钽铌量的65%。试验表明，用物理选矿法无法将其分离为钽铌精矿和钨精矿，只能用化学选矿法进一步富集钽铌和综合回收其中的钨锡等有用组分，其化选流程如图13.3所示。精选得的钽铌钨精矿及钽铌锡渣可用苏打烧结—水浸法或苛性钠溶液浸出法除钨，此时钨、磷、砷等组分进入溶液中，过滤洗涤得的浸出液可用前述的处理钨矿物原料的方法进行净化，可以合成白钨、钨酸、仲钨酸铵或氧化钨粉的形态回收钨。除钨残渣含钽、铌、锡、硅、铁、钙、镁等，可先用7～9%盐酸除硅，搅拌1.5～3分钟即过滤，以防硅酸缩合而降低除硅率，除硅率一般可达60～70%，可使渣中的钽铌含量提高一倍以上，部分锡也转入溶液中。除硅渣可用12～15%盐酸处理，固液比为1：6，温度大于90℃，煮二小时可除去酸溶性的锡、铁、钙、镁、锰、铝等杂质，过滤可得供下步处理的钽铌富集物。若富集物中的钽铌含量低，可重复上述碱浸和酸煮作业以进一步除去钨、锡、硅、钙、铁、锰等杂质。富集物中的氯根应洗净。

酸煮液含锡约6克/升，$(Ta+Nb)_2O_5$约0.5克/升，可从中回收锡，为此可用铁屑将液中的四价锡还原为二价，再用电积法回收锡，还原时间与酸度和温度有关。试验表明，酸度为3N时需24小时，酸度小于2N时需48小时，加热煮沸时二小时即可完成还原过程，液中的铜也被还原沉析而进入渣中。当渣中铜含量

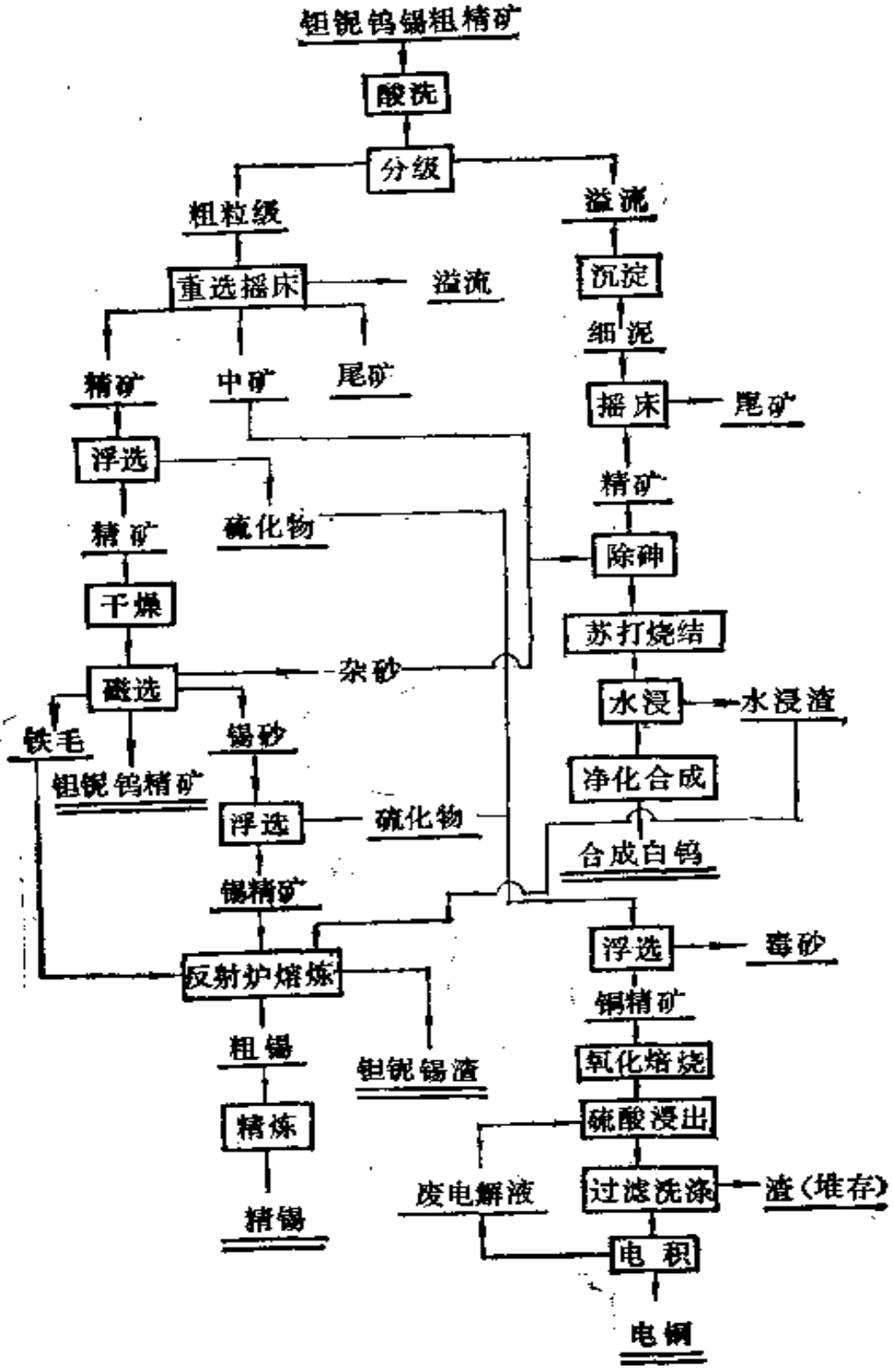


图 13.2 某选厂钽铌钨锡毛精矿精选流程

高时，可从中回收铜。固液分离后的还原液送去电积锡，以铁板作阳极，以锡板作阴极进行贫化电积，电化反应为：

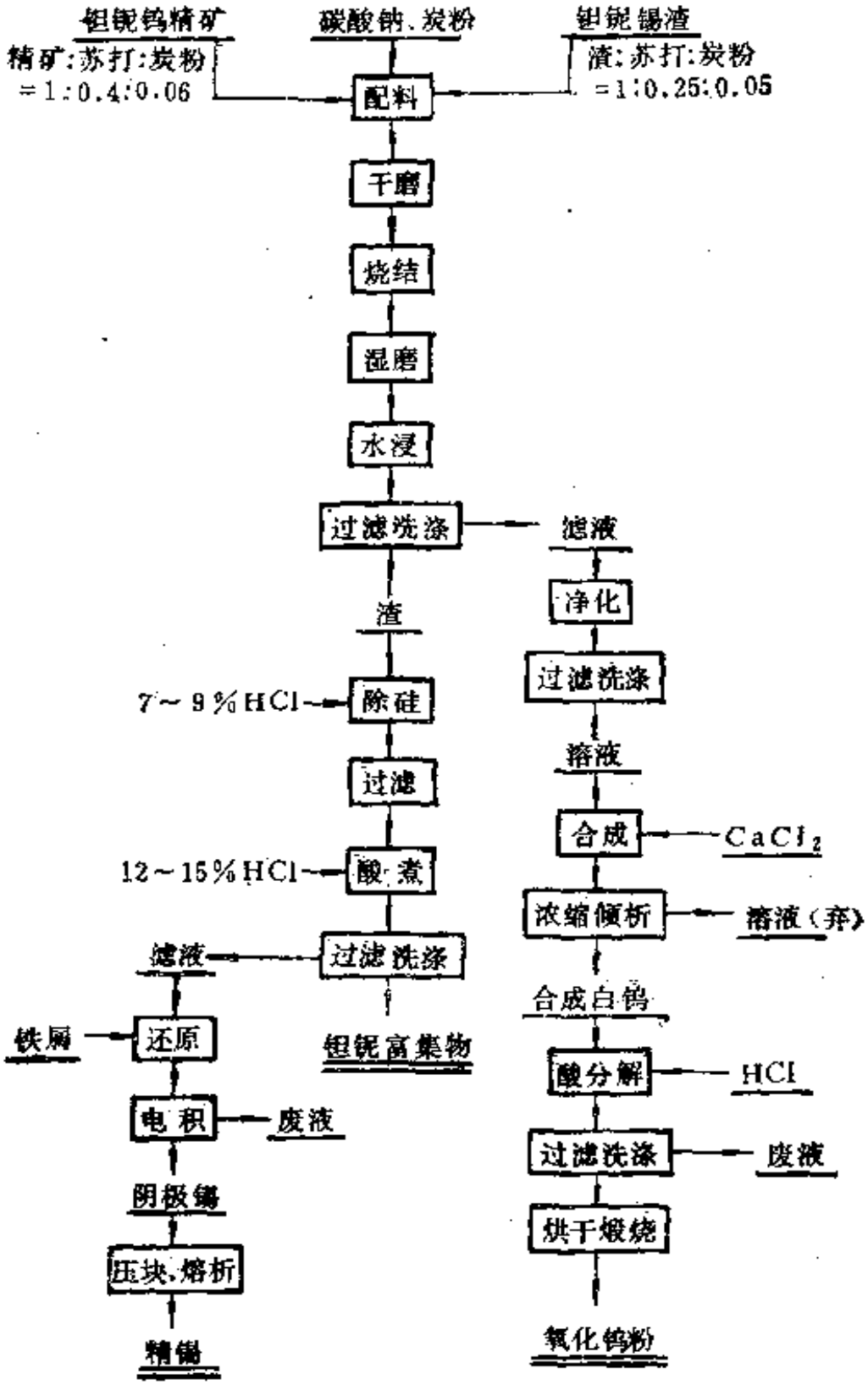


图 13.3 某选厂低品位钽铌物料的富集流程

阴极　$Sn^{2+}+2e=Sn$

阳极　$Fe-2e=Fe^{2+}$

总反应　$Sn^{2+}+Fe=Sn+Fe^{2+}$

表 13.1　钽铌钨精矿及钽铌锡渣化学组成（%）

产　品	$(Ta+Nb)_2O_5$	WO_3	Sn	Fe	SiO_2	Cu	Ti
钽铌钨精矿	约20	约40	约5	13	18.2	0.01	0.45
钽铌锡渣	9～11	5～8	4～5	9	23.4	0.01	3.6

表 13.2　贫化电积时阴极锡的组成（%）

产　品	Sn	As	Cu	Fe
尖状锡	98.445	0.006	0.45	0.036
泥状锡	92.734	0.011	0.175	0.56

表 13.3　锡锭组成（%）

成分	Sn	As	Cu	Fe	Bi	Pb	Sb	S
含量（%）	99.496	0.007	0.375	0.045	0.006	0.04	0.002	0.02

用铁板作阳极可避免在阳极析出氯气（因$e^{\ominus}_{Fe^{2+}/Fe}=-0.44$伏，而$e^{\ominus}_{Cl^-/Cl_2}=+1.39$伏）。电积时槽压为0.6～0.85伏，电流密度为105安/米^2，电流效率达60%以上。所得阴极锡大部分为尖状锡，少部分为泥状锡（表13.2），将其混合压块进行熔析精炼、注模可得锡锭（表13.3）。

13.3　钽铌富集物的分解与分离

工业上曾用碱熔法分解钽铌精矿和钽铌富集物，然后用分步结晶法净化和分离钽铌。目前，主要用氢氟酸分解法分解钽铌精矿或钽铌富集物，随后采用氢氟酸—硫酸体系萃取的方法进行净

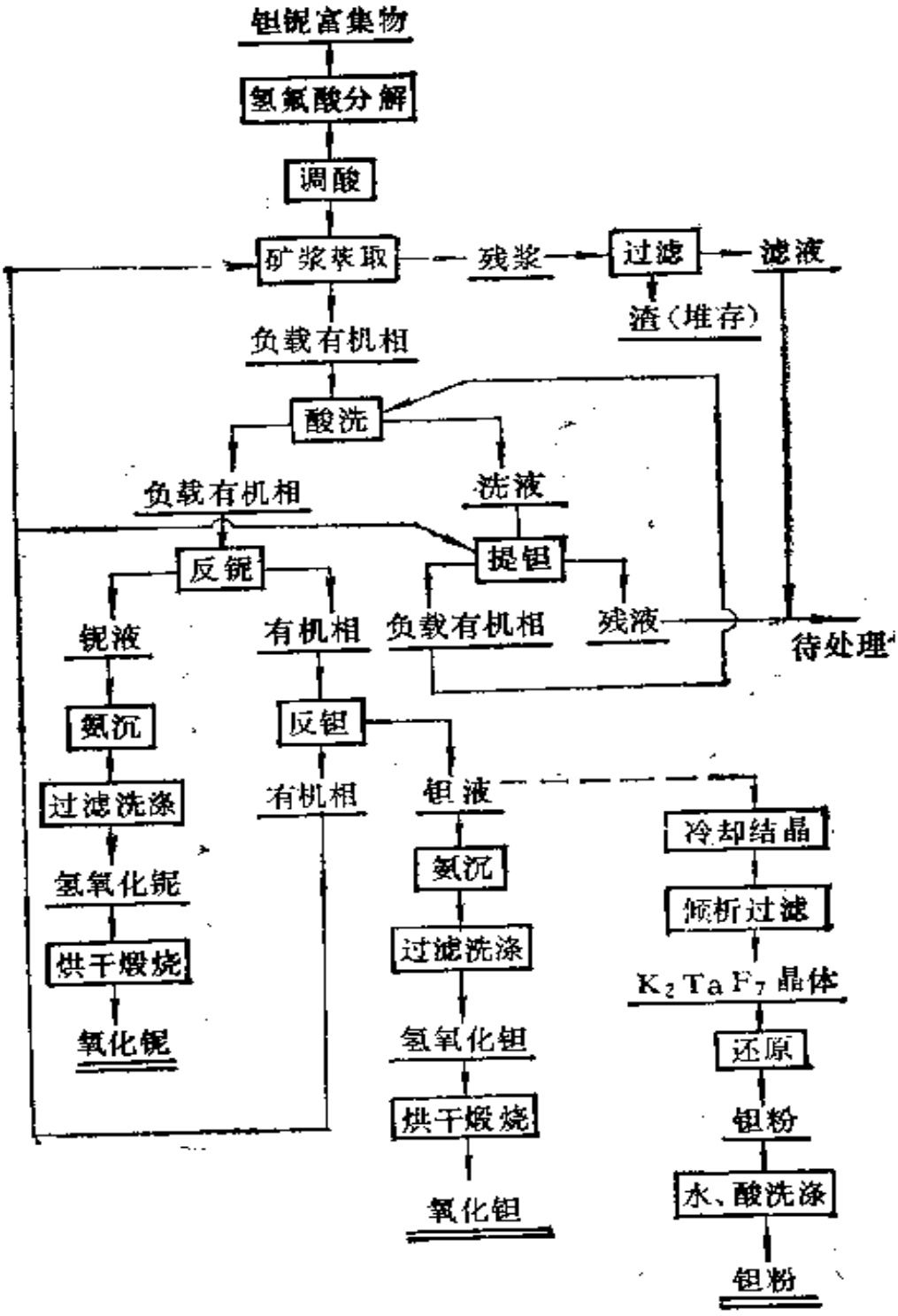


图 13.4　某矿氢氟酸分解钽铌富集物、萃取分离流程

化和分离钽铌，用氨沉法从反萃液中制得单一钽铌氧化物或用冷却结晶法制得氟络盐晶体以制取金属粉末。某矿处理钽铌富集物的工艺流程如图13.4所示。物理选矿产出的低品位钽铌毛精矿用化学选矿法除去钨、锡、硅、铁、锰、钙、镁等杂质后，所得钽

铌富集物的组成（%）为：$(Ta+Nb)_2O_5$ 30～50、WO_3～2、Sn～4、SiO_2～6、Fe～5，其他杂质小于1%。现采用氢氟酸分解，随后从硫酸—氢氟酸体系中萃取净化和分离钽铌，从反萃液中氨沉制得单一氧化物或用冷却结晶法制取氟钽酸钾晶体以制取金属钽粉。

富集物中的钽铌主要呈氧化物或钽（铌）酸盐形态存在，氢氟酸分解时，几乎所有的矿物均被分解，主要反应为：

$$Ta_2O_5+14HF=2H_2TaF_7+5H_2O$$

$$Nb_2O_5+14HF=2H_2NbF_7+5H_2O$$

$$Na_2Ta_2O_6+16HF=2H_2TaF_7+6H_2O+2NaF$$

$$Na_2Nb_2O_6+16HF=2H_2NbF_7+6H_2O+2NaF$$

操作时先将40～60%浓氢氟酸加入衬铅搅拌槽中，然后缓慢地加入钽铌富集物，按固液比为1：2.5计算，加料时间约1.5小时，再搅拌分解二小时。分解终了调整酸度，使矿浆中氢氟酸浓度为5.5～6*N*，硫酸为7.5*N*，总酸度约12*N*，调酸后的矿浆送高位槽。有时可用氢氟酸和硫酸混合液作浸出剂以提高浸出速度和浸出率。

常用仲辛醇在氢氟酸—硫酸体系中直接从矿浆中萃取钽铌。仲辛醇具有密度小（0.8193）、沸点高（178.5℃）和不溶于水等特点。仲辛醇萃取时易分层、单耗较小。当料液中$(Ta+Nb)_2O_5$含量约150克/升、酸度为12*N*、相比（O/A）为1：0.8的条件下经七级逆流萃取，有机相中$(Ta+Nb)_2O_5$含量可达130～140克/升，残渣和残液中的钽铌总量均小于0.5克/升。矿浆萃取在聚氯乙烯板制的箱式混合澄清器中进行，澄清室中的斜板坡度为30°，混合室与澄清室的容积比为1：4。搅拌器采用浆叶室，互成90°。实践表明，仲辛醇对钽铌的萃取率与矿浆浓度无关，且能适应原料中钽铌和杂质含量的变化，锡、钨、铁的萃取率随料液酸度、相比的增大而增大，且与料液中的钽铌含量有关。锡铁的萃取率还随料液中氯根含量的增大而显著提高，而且被仲辛醇萃取的氯化锡不易反萃下来，因此，应预先将富集物中的氯根洗净。萃取

时应控制料液酸度和相比，适当控制有机相饱和度，以达到最大的净化效果。

负载有机相用7～7.3N H_2SO_4+2.3～2.5NHF溶液，在相比(O/A)为0.35的条件下经十二级洗涤以洗去有机相中的锡、钨、铁等杂质。被洗下的部分钽铌用有机相从洗水提取钽铌，提钽相比为1：0.8，十级，酸洗和提钽作业皆在清液萃取的混合—澄清器中进行。酸洗后的负载有机相用1.6～1.7N硫酸，在相比(O/A)为1：0.8的条件下经十二级反萃铌，所得铌液组成（克/升）为：$Ta_2O_5$0.1、$Nb_2O_5$95～140、$H_2SO_4$1.8～2.0，HF 3.8～4.5。反铌后的有机相用离子交换水反萃钽，O/A为1：1.1，十六级，所得钽液组成（克/升）为：Nb_2O_5<0.1，$H_2SO_4$0.2，HF1.5～1.8，循环有机相中$(Ta+Nb)_2O_5$小于0.5克/升。

在pH=8～9的条件下用氨分别从铌液和钽液中析出氢氧化铌和氢氧化钽，烘干煅烧可得氧化铌和氧化钽粉。该厂除继续生产氧化铌外，已将生产氧化钽改为生产金属钽粉，即从钽液中冷却结晶析出氟钽酸钾晶体，然后用金属钠还原法生产电容器钽粉。氟钽酸钾结晶时，可用碳酸钾或氯化钾作结晶钾盐。为了得到含碳量低的粗针状氟钽酸钾结晶，选用氯化钾作结晶钾盐较适宜。冷却结晶时所得晶体的粒度主要与料液中的氧化钽浓度、氢氟酸浓度、温度、氯化钾用量等因素有关。钽浓度以30克/升为宜，浓度太高不经济。晶体粒度随氢氟酸浓度的提高而增大，当氢氟酸浓度小于0.5N时，晶体呈絮状和细粒状，且有部分水解为氧化物。温度影响结晶率，操作时先将钽液和氯化钾溶液预热至75～80℃，混合后搅拌15分钟左右，然后静置缓慢冷却至室温。氯化钾浓度为200克/升，溶解后应过滤以除去杂物，用量一般过量5～10%。在一定范围内，钽的结晶率随氯化钾用量的增加而提高。结晶母液可返回用于反萃钽，以节省氯化钾和提高钽液中的氢氟酸浓度。若结晶母液不返回钽，则应设法从母液中回收钽。得到的氟钽酸钾晶体可用无水酒精洗涤，干燥后采用金

属钠还原法（终温为920℃）制得钽粉：

$$K_2TaF_7 + 5Na = Ta + 5NaF + 2KF$$

反应时放出的热量约为1506.24千焦/克分子K_2TaF_7（360千卡/克分子K_2TaF_7），此热量足以使反应自发进行。当反应器中的炉料加热至400～450℃时，反应即遍及整个炉料。反应器中以氩气作保护气体以防止钽粉氧化，反应完成后缓慢冷至室温。所得钽粉先用水洗涤以除去氟化钠和氟化钾，然后用12%的盐酸洗涤以除去铁、氧等杂质，再经热处理和筛分分级后，即可将产品调配包装出厂。

中矿时，可用苏打（或苛性钠）、次氯酸钠或氯的混合液作浸出试剂，浸出温度宜小于40℃，可用离子交换法净化和回收钼、钼的回收率可达90%。

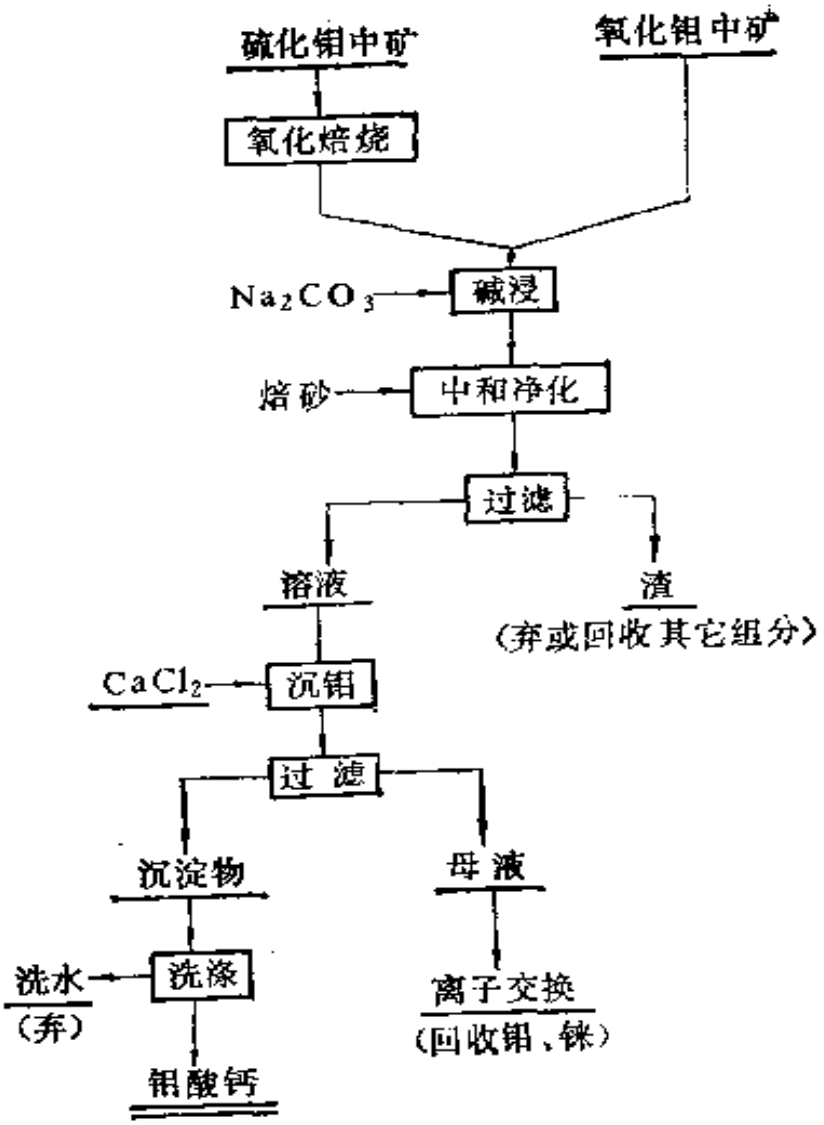


图 14.1 难选钼中矿化选原则流程

国内杨家杖子钼选厂产出部分泥含量高和组分较复杂的难选钼中矿，为了不恶化浮选主流程的选别指标，于1966年建成钼中矿化选系统，采用苛性钠和次氯酸钠混合液作浸出剂，在温度低于50℃，Mo：NaClO＝1：9～10的条件下浸出二小时，钼的浸出率可达85～90%，固液分离洗涤后，用盐酸将浸液pH值调至5～6，加入氯化钙（用量为理论量的120%），加热至沸(100℃)。恒温10～20分钟，沉淀率可达95～97%，钼的总回收率为80～

85%　化学精矿中钼含量为35～40%。

钼含量为0.4～32%的黄铁矿钼中矿，可在粒度大于0.1毫米于700～800℃条件下进行还原焙烧（隔绝空气下），黄铁矿转变为磁黄铁矿，钼铁氧化物被硫化为相应的硫化物，焙砂可用磁选和浮选法处理，可获得高质量的钼精矿和磁黄铁矿精矿。

若钼中矿中的钼呈硫化钼形态存在，但含易浮的磁黄铁矿和碳质化合物时，可在低温条件下进行氧化焙烧，使磁黄铁矿氧化和脱除矿粒表面的浮选药剂，焙砂再磨或直接进行浮选，使钼易与铁、碳等组分分离，可得合格的钼精矿。

14.2　铋中矿的化学选矿

国内外单一的铋矿床极少，铋基本完全产于多金属矿中，主要工业铋矿物为辉铋矿，泡铋矿和自然铋，常与其他金属硫化矿共生在一起。我国铋资源丰富，主要来源于钨、铅和锡选厂的综合回收产品，上述选厂常产出含铋、铅、锡、钨、钼、铜的混合硫化矿或中矿，其中铋含量约1～15%。硫化铋和自然铋易被黄药类捕收剂捕收，还可用烃类油作捕收剂，辉铋矿不被氰化物抑制，因此，常用氰化物抑制其他硫化矿物而浮铋的方法获得铋含量大于15%的铋矿物精矿。但辉铋矿和方铅矿不易分离，辉铋矿与黄铜矿的分离也不完全，互含较高，致使铋的回收率较低。如我国各钨选厂，采用浮选法分离铜铋和铋铅时，铋的回收率一般均低于30%，有的甚至低于20%。

近几年来采用浮选—化选—重选联合流程处理难选铋中矿的试验研究和生产实践取得了较大的进展，处理的原则流程如图14.2所示，根据含铋混合硫化矿中矿的性质，可用盐酸、硫酸与食盐混合液、氯化铁与盐酸混合液、稀硝酸液或液氯作浸出剂，将易氧化的辉铋矿、方铅矿等分解使铋、铅进入溶液，黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿和钨矿物等留在浸渣中。为了充分利用氧化浸液中的剩余浸出剂，可将其进行还原浸出，还原浸渣返回氧化浸出，以提高铋、铅的浸出率。由于铋、铅矿物被分解，氧化浸渣

中的铜、钼、硫、钨的含量相应提高了，矿物表面较清洁，其天然可浮性的差异较原中矿提高了，采用常规的硫化矿浮选分离药方可获得单一的钼精矿、铜精矿和硫精矿，浮选尾矿送摇床选别可得合格的钨精矿。还原浸液经冷却结晶可析出氯化铅晶体，母液经水解沉淀或金属置换使铋呈氯氧铋（BiOCl）、氢氧化铋（$Bi(OH)_3$）、碳酸铋或海绵铋的形态析出。沉铋母液经再生后可返回氧化浸出作业使用。

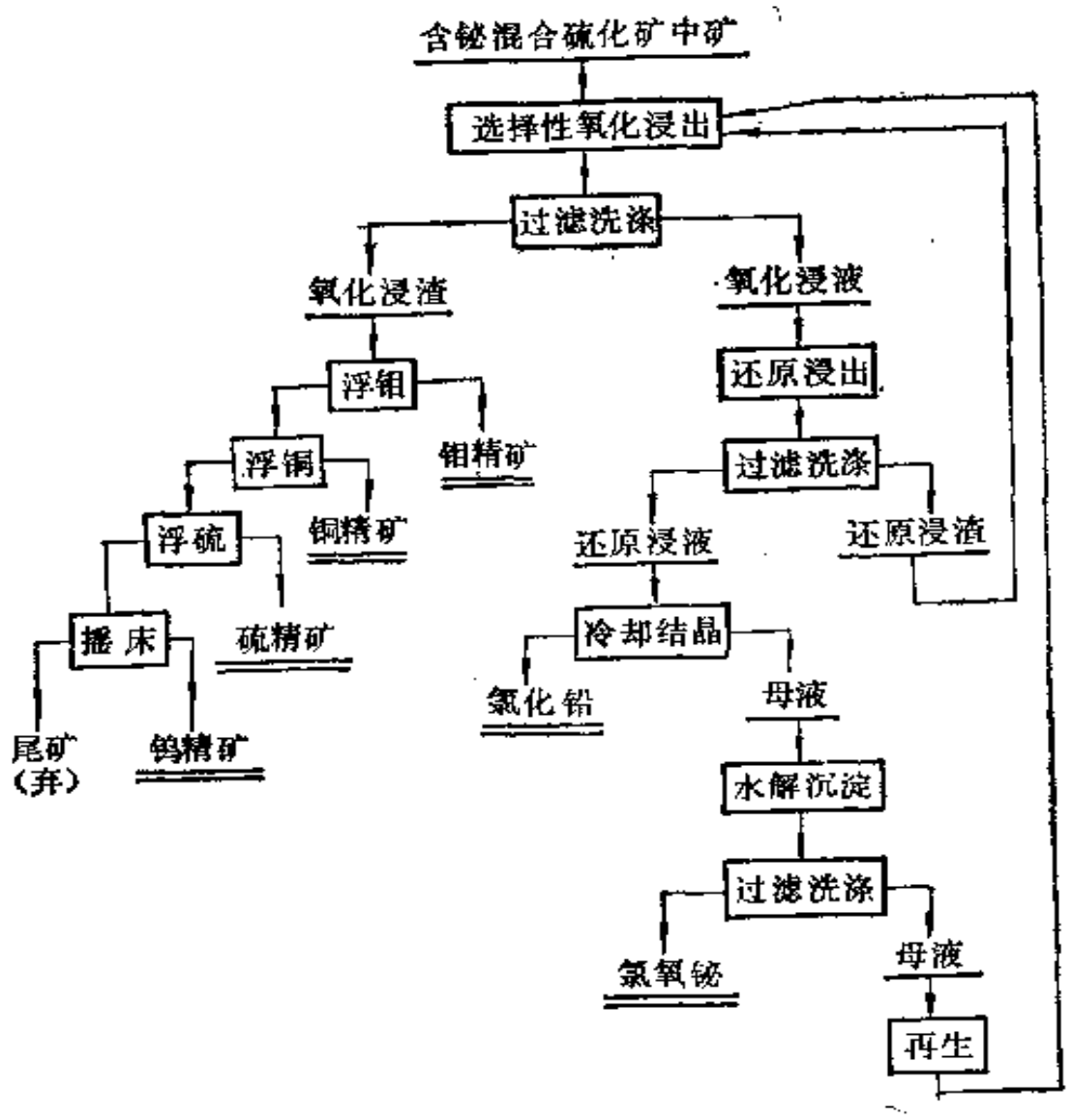


图 14.2　难选含铋中矿化学选矿原则流程

我国云锡选厂产品含锡、砷、铁的铋中矿，其组成（%）为：Bi8～15、Sn3～4、As18～22、Fe15～20、Au20克/吨、Ag200克/吨、S8～10。该厂采用三氯化铁和盐酸混合液作浸出

剂进行二段逆流浸出。氧化浸出条件为：Fe^{3+}30克/升、HCl 120克/升、固液比为1：4，常温浸出四小时。还原浸液组成(克/升)为：Bi^{3+}50、Fe^{2+}25～28、Fe^{3+}0.27、Sn^{2+}0.035、As^{3+} 0.57、Cu^{2+}<0.01、Ag^{+}0.0001、Cl^{-}230、HCl11.75。铋的浸出率为80～90%。采用隔膜电积法回收浸液中的铋，以石墨板作阴、阳极，以微孔塑料布作隔膜套、阴极装在隔膜套内。阴极液组成（克/升）为：HCl40～50、Bi40～70。阳极液组成（克/吨）为：Fe^{2+}30～40。电流密度为200～300安培/米^2，温度为55～60℃，槽压为2～2.3伏，所得海绵铋含铋约85%，含氯约5%。海绵铋易氧化，为隔绝空气须保持在酸性液中，然后熔铸为铋锭。

钨选厂或铅锌铜多金属矿选厂常产出含铋混合中矿。难选铋中矿一般含铜10～15%，含铋1～5%。可用浸出法或氯化挥发法进行铜铋分离。浸出时可用氯化铁与盐酸混合液、硫酸与食盐混合液、盐酸、稀硝酸或液氯作浸出剂。硫酸与食盐混合液浸出条件为：$H_2SO_4$80克/升、NaCl150克/升、110℃、常压浸出六小时。盐酸浸出条件为：HCl 5～10%，终了 pH 值为 0.5～0.8、95～100℃、常压浸出五小时，铋的浸出率达 96～98%。氯化铁与盐酸混合浸出液组成（克/升）为：Fe^{3+}约30，HCl5%(pH<0.5)。浸出液中铋含量较高时，可以氯氧铋或碳酸铋的形态沉淀析出。浸出液中铋含量较低时，沉淀物中铋含量低，试剂消耗量大，此时可用铁置换法沉铋，沉淀物中铋含量为10～70%。用沉淀法或置换法得的铋化学精矿中含有较多杂质，用萃取法可得铋含量较高的化学精矿。

14.3 难选锡中矿的化学选矿

钨、锡选厂产出的锡钨中矿可用苏打烧结—水浸法或苛性钠溶液浸出法使钨呈钨酸钠转入溶液中，然后以合成白钨、钨酸、仲钨酸铵或氧化钨粉的形态回收浸液中的钨。钨浸出渣的处理视锡含量的高低而异，若锡品位高，可直接以锡矿物精矿出厂；若

锡品位较低，可用重选法富集为相应的锡精矿。

锡选厂产出的低品位难选锡中矿可用烟化法处理。如云锡公司处理残坡积砂锡矿的重选段常产出低品位的难选矿泥中矿，粒度为74～100微米，其化学组成（%）为：Sn3～5、Pb1.5～2.0、Fe42～45、As 0.4～0.5、SiO_2 7～9、Al_2O_3 3～4，CaO 1.5～2.0、MgO 0.5、H_2O 15～20。该公司采用烟化法处理这部分锡中矿，其原则流程如图14.3所示，烟化炉进料可用锡中矿先经反

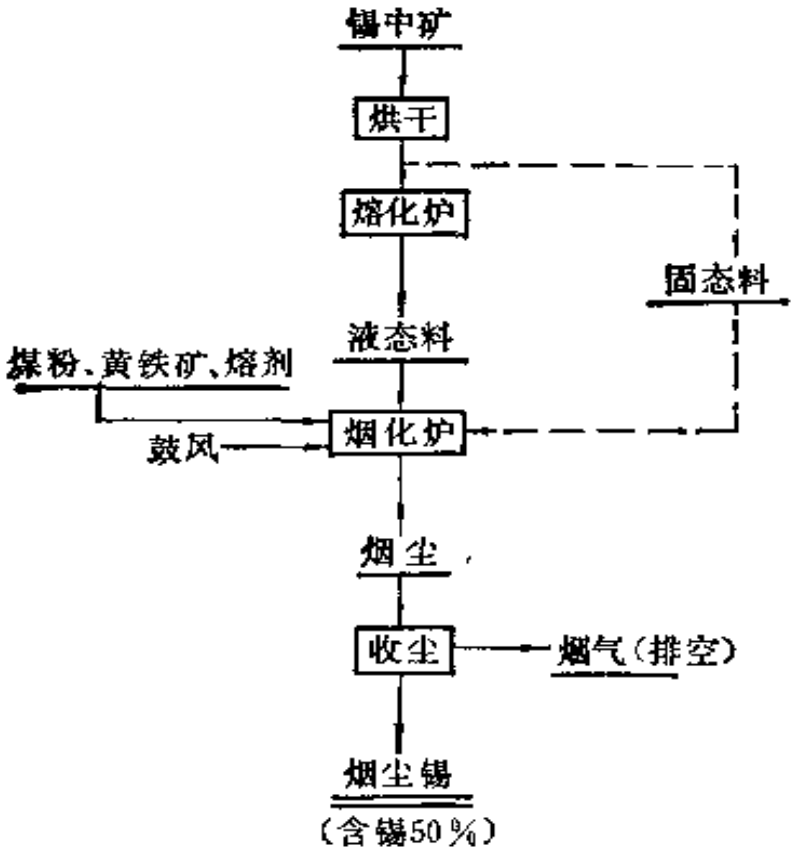


图 14.3　难选锡中矿烟化原则流程

射炉熔化呈液态进入烟化炉或采用部分固态进料。当烟化炉处理能力大而熔化炉能力不足时，可采用部分固体进料方式。锡中矿烟化是在温度高于1200℃的适当还原气氛条件下，用硫化剂（黄铁矿）将炉料熔融体中的锡硫化而呈硫化亚锡挥发，然后被氧化呈二氧化锡尘粒进入烟尘中，经收尘系统所得烟尘锡中的锡含量

（或锡铅合计）大于50%。烟尘锡经反射炉熔炼可得粗锡。烟化渣中锡含量小于0.07%。烟化时各组分的挥发率（%）为：Sn97～98、Pb、In、Bi为98～99，Zn、As为60～80。硫化剂黄铁矿的用量为矿重的7～15%，煤耗为35～59%，有时加入石英砂作熔剂。当收尘率为97%时，锡的回收率可达95%。由于烟化时铁和二氧化硅（主要来自粉煤）的造渣作用，使烟化渣中氧化硅的含量高达21～26%，虽然其中铁含量大于50%也难于综合利用。目前认为烟化法宜用于处理锡品位为5～10%的锡中矿，其中铁含量以不高于20～30%为宜，可含硫化物。

处理锡石氧化矿和残坡积砂锡矿选厂常产出难选的锡-铁中矿，铁矿物中还常伴生呈微细粒矿物或离子状态存在的铅、锌、铜、砷、铟、铋、镉等多种金属。目前处理这种难选锡—铁中矿

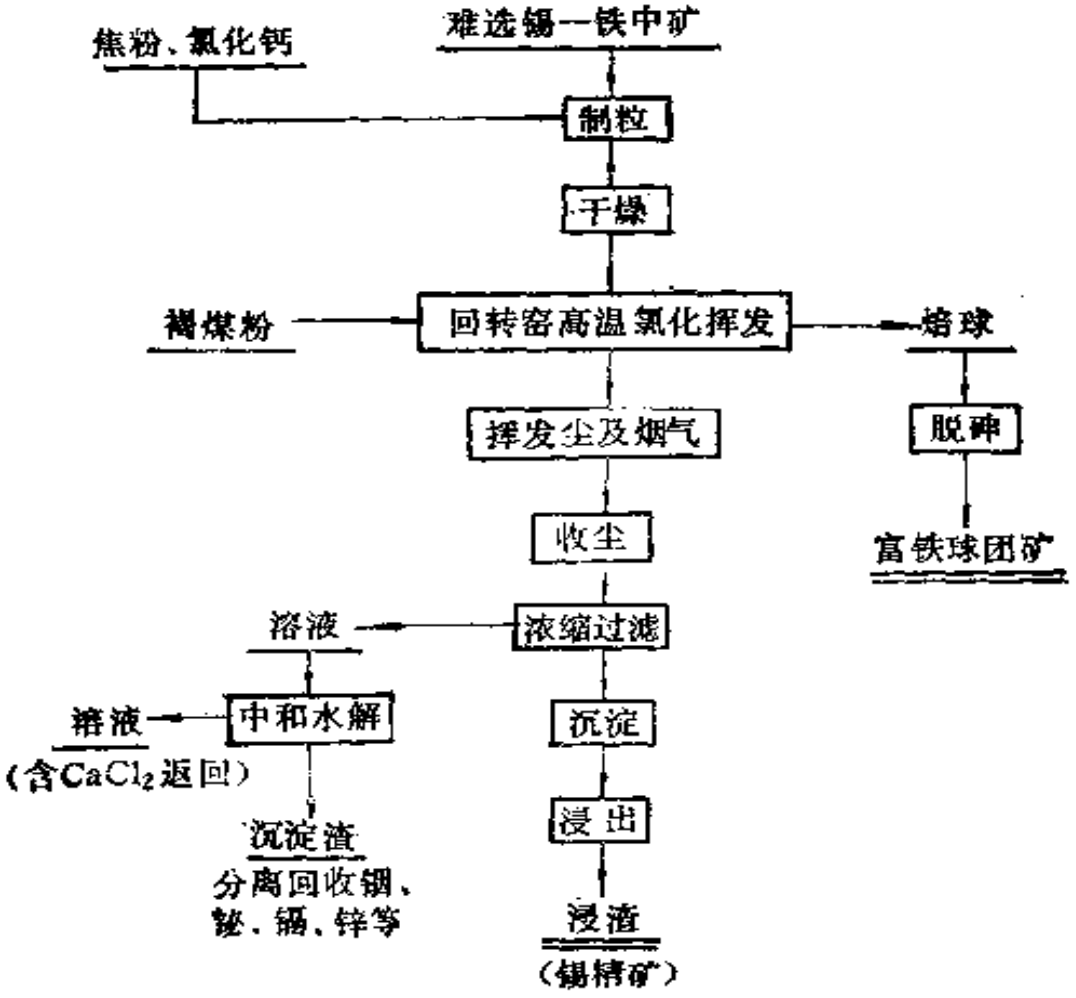


图 14.4　难选锡-铁中矿高温氯化挥发原则流程

15 离子吸附型稀土矿的化学选矿

15.1 概述

稀土元素（共17个）在地壳中的含量为153克/吨，远大于铜(100)、铅（16)、锌（50)、锡（40）等常见金属在地壳中的含量，但稀土元素较为分散，独立矿床较少。稀土元素中的铈组元素的克拉克值为101克/吨，钇组元素的克拉克值为47克/吨，因此，轻稀土元素较重稀土元素的量大。稀土元素主要集中于岩石圈中，海水及植物中的含量甚微。在各类岩石中稀土元素的分布不均，主要富集于花岗岩、碱性岩、碱性超基性岩及与它们有关的矿床中。

目前已知的稀土矿物及其亚种约有150种，若将含稀土元素的矿物计算在内则至少有250种以上，其中有50多种工业矿物，但作为稀土元素主要来源的矿物在自然界只有十几种，工业意义最大的是氟碳铈矿、独居石、磷钇矿、褐钇铌矿及钛铀矿。

稀土矿床分内生和外生两大类。内生矿床中，稀土矿物一般与重晶石、萤石、碳酸盐、硅酸盐和铁矿物等易浮和密度较大的矿物共生，多数稀土矿物的密度较大（一般为4～5），性脆易碎(如氟碳铈矿等)，嵌布粒度细，一般具弱磁性。因此，内生矿石一般均采用浮选或重选—浮选联合流程产出稀土矿物精矿。外生稀土矿床一般系内生稀土矿床经地壳变迁、风化和水洗、搬运等作用而形成的次生稀土矿床，它可分为稀土风化壳矿床、坡积和冲积砂矿床及海滨砂矿三类，其中以海滨砂矿的工业意义最大。稀土砂矿因产地不同而性质各异，但其选别原则流程大致相同，一般在矿床附近用扇形溜槽及其类属设备(圆锥选矿机等)、跳汰机、螺旋选矿机、摇床、溜槽等重选设备进行粗选，获得密度大于4的重矿物精矿（重砂），其中除稀土矿物外，还含有铁矿物（磁铁矿、赤铁矿和褐铁矿)、钛矿物（钛铁矿、金红石、白钛石等)

和锆英石，有时还含金、锡石、铌铁矿、钽铁矿等，以及电气石，石榴子石及少量石英。重砂精矿一般采用浮选、磁选、电选为主的联合流程进行精选，获得稀土及其他有用组分的矿物精矿。稀土风化壳矿床系内生稀土矿风化的残余矿床，根据其风化程度可分为全风化和半风化两类。全风化矿床的矿物解离完全，选别前不用破碎、磨矿。半风化矿床的矿物解离不完全，但矿质疏松，选别前只需轻微破碎、磨矿即可使矿物解离。这类稀土矿石含泥量高，稀土元素较分散，有的甚至呈稀土离子吸附于风化的花岗岩类矿物中形成离子吸附型稀土矿床。稀土风化壳矿石的选别流程据稀土存在形态而异，若稀土元素呈单矿物形态存在，其选别流程与砂矿相似，先用重选法得粗精矿，然后采用磁选、电选为主的精选流程产出稀土和其他有用矿物的矿物精矿。若稀土元素呈离子吸附形态存在，则只能采用化学选矿法处理，产出稀土化学精矿。若稀土元素呈单矿物和离子吸附形态存在，则可采用物理选矿和化学选矿的联合流程获得稀土矿物精矿和稀土化学精矿。

我国稀土资源极为丰富，储量和生产量均居世界首位，我国的稀土矿床具有储量大、分布广、矿种全、类型多等特点。我国稀土矿床的主要工业类型为沉积变质-热液交代型铌-稀土-铁矿床及各类风化壳矿、砂矿等。沉积变质-热液交代型铌-稀土-铁矿床为国内轻稀土元素的巨大原料基地，风化壳矿为重稀土元素的主要来源，独居石精矿主要来自砂矿。稀土元素中的钪尚未发现独立的矿床，除沉积变质-热液交代型铌-稀土-铁矿床中拥有较大的钪储量可备利用外，目前钪主要来自钨矿石的综合回收产物。

我国的风化壳离子吸附型稀土矿储量大，分布广，矿种全，已成为我国的重要稀土资源。

15.2 离子吸附型稀土矿的化学选矿

离子吸附型稀土矿的原岩主要为含矿花岗岩，此类稀土矿中

90%的稀土元素呈离子形态吸附于粘土矿物（高岭土、云母、埃洛石等）表面，独立的稀土矿物只具有非常次要的意义。在内生矿床的全风化过程中，各个稀土元素常分带富集，因而此类矿中的稀土配分情况因产地而异。一般可据稀土配分情况分为重稀土型（钇与重稀土含量高）、轻稀土型（富镧少铈轻稀土高）及中钇富铕型（钇介于前二类间，但铕高于前两类）三种(表15.1)。

风化壳层厚度约10～40米，矿化最大深度约20米，原矿似泥土，手捏成团，撒之成粒状，主要含高岭土（约30～45%）、钾

表 15.1 离子吸附型稀土矿中单一稀土相对含量

稀土氧化物	重稀土型 (%)	轻稀土型 (%)	稀土氧化物	重稀土型 (%)	轻稀土型 (%)
La_2O_3	4.1～4.2	36.1	Tb_4O_7	1.1～1.6	0.6
CeO_2	2.4～4.1	4.4	Dy_2O_3	7.2～9.5	2.6
Pr_6O_{11}	1.2～1.5	8.7	Ho_2O_3	1.6～3.2	<0.4
Nd_2O_3	5.3～6.4	25.9	Er_2O_3	4.3～5.1	1.2
Sm_2O_3	2.4～2.7	5.1	Tm_2O_3	0.3～0.7	0.1
Eu_2O_3	<0.18	0.5	Yb_2O_3	3.3～4.2	0.9
Gd_2O_3	6.5～7.3	4.8	Lu_2O_3	0.4～0.7	<0.1
			Y_2O_3	53～65	13.5

表 15.2 离子吸附型稀土矿的化学组成

成 分	含 量 (%)		成 分	含 量 (%)	
	重稀土型	轻稀土型		重稀土型	轻稀土型
R_xO_y	0.136	0.2	Cu	—	0.006
ThO_2	<0.01	<0.006	Fe	1.15	2.39
U	<0.006	—	Mn	0.041	0.078
Nb_2O_5	痕	0.0055	K_2O	—	4.25
Ta_2O_5	痕	0.0008	Na_2O	—	1.40
$(Zr,Hf)O_2$	—	0.065	CaO	0.006	微
TiO_2	—	0.504	MgO	<0.089	0.481
PbO	—	<0.00137	Al_2O_3	14.74	16.58
Pb	<0.025	0.031	SiO_2	—	67.25
WO_3	<0.002	—	P	<0.002	0.006
As	0.014	0.02	S	<0.002	—
Bi	<0.002	—	烧失量	—	5.20

长石（约20～35%）、石英（约20～40%）及云母（约3～4%）、稀土含量低（约0.05～0.3%）（表15.2），50%以上的稀土赋存于产率为24～32%的－200目粒级中。采用常规的物理选矿法无法使稀土富集为相应的稀土矿物精矿。

处理离子吸附型稀土矿只能采用化学选矿法，主要作业为矿石渗浸、浸液处理和试剂再生回收等，最终产品为混合稀土氧化物或分组后的稀土氧化物（图15.1及15.2）。

离子吸附型稀土矿石的浸出实质上是个离子交换过程，实际是用适当浓度的浸出剂（实为淋洗剂）将被吸附的稀土离子淋洗

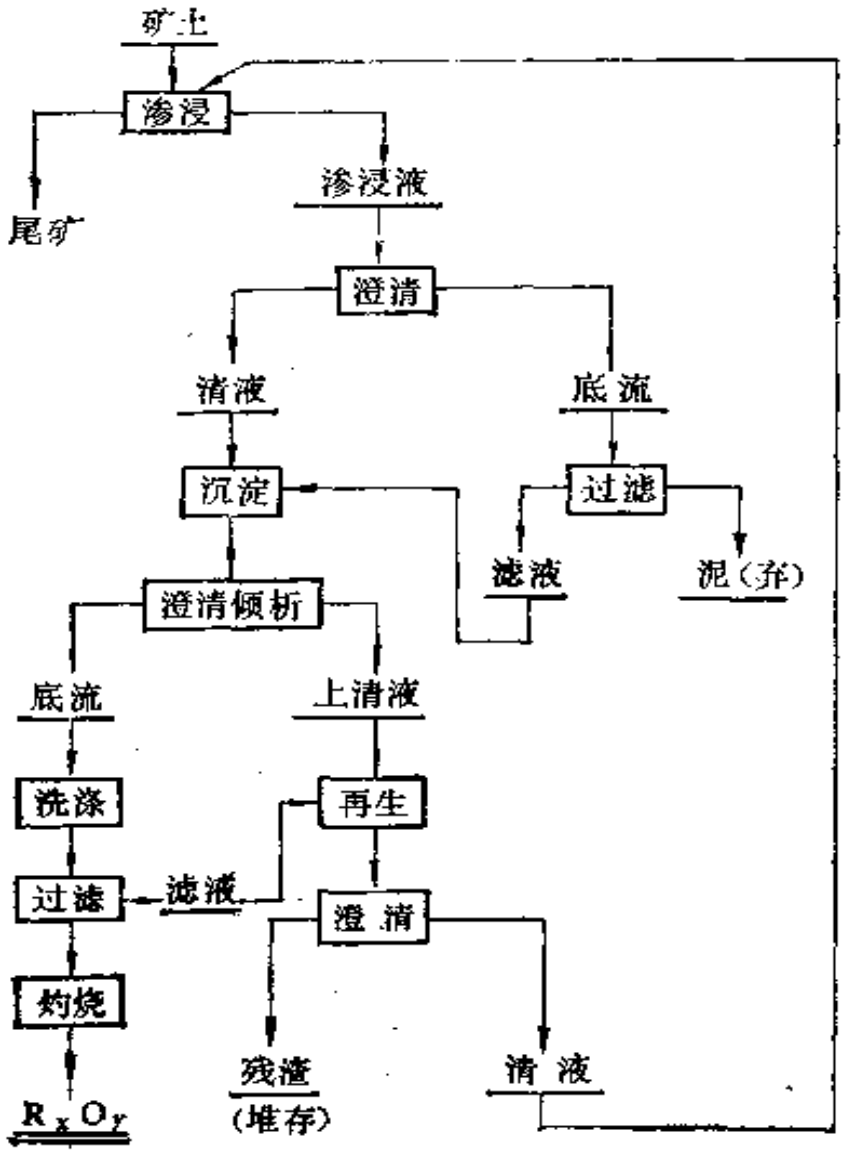


图 15.1　提取混合稀土氧化物的化选流程

下来，因而服从离子交换吸附规律，吸附和淋洗是可逆过程。可采用动力学浸出法（渗浸法）和静力学方法（搅浸法）进行浸出，动力学浸出时，稀土离子的浓度不仅存在于矿土与溶液的界面处，而且存在于矿土层和溶液间，因而动力学浸出可减少浸出

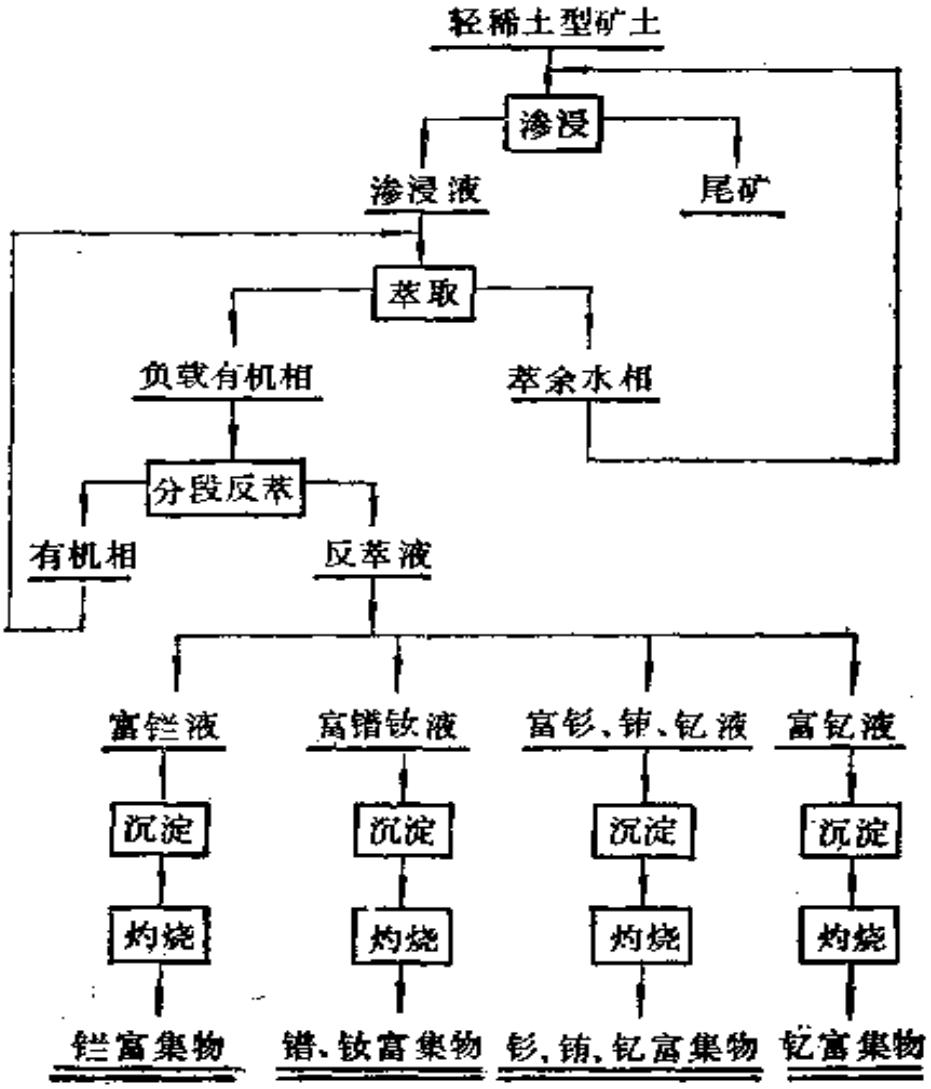


图 15.2 轻稀土离子吸附型矿石萃取分组工艺流程

剂耗量，缩小浸液体积，提高浸液中稀土含量和提高浸出率。目前，各离子吸附型稀土矿普遍采用渗滤池浸的方法浸出含稀土的矿土，采用草酸直接沉淀法产出混合稀土氧化物或萃取分组—草酸沉淀法产出分组稀土氧化物（轻稀土氯化物）。

浸出离子吸附型稀土矿时，影响浸出率的主要因素为浸出剂类型、浸出剂浓度、浸出剂 pH 值、矿土中离子相含量，矿土含水量及粒度特性，渗浸速度，浸出时间等。

适当浓度的各种电解质溶液(酸、碱、盐溶液) 均可作为离子吸附型稀土矿石的浸出剂，不同试剂的浸出试验结果列于表15.3和表15.4中。从表中数据可知，各种钠盐和铵盐的浸出率较高。由于稀土离子呈阳离子形态吸附于粘土矿物表面，浸出过程服从阳离子交换规律，其交换势与阳离子的价数，离子半径、浓度等因素有关。在相同条件下，存在下列交换吸附顺序：$Tl^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$；$La^{3+}>Ce^{3+}>\cdots Lu^{3+}>Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}$。考虑到试剂来源、价格，设备腐蚀及操作等因素，工业上可采用氯化钠或硫酸铵作浸出剂。采用氯化钠溶液浸出时，后处理工序较复杂，草酸钠与稀土呈难溶复盐共沉淀，初烧产物须用微酸水溶液水洗复烧才能保证产品质量，而且食盐单耗较高，故工业上宜采用硫酸铵溶液作浸出试剂。

用电解质溶液作浸出剂时，稀土浸出率随试剂浓度的提高而

表 15.3 各种试剂从高岭土类粘土矿物中浸出稀土试验结果

试剂	浓度	pH 值	浸出率(%)
盐酸	2%	0.5	52.92
硫酸	2%	0.5	76.09
氯化铵	1*M*	5.0	94.72
硝酸铵	1*M*	6.0	94.66
氯化钠	1*M*	5.4	97.53
氯化钾	1*M*	5.4	92.99
柠檬酸三铵	0.5*M*	4.5	95.18
酒石酸钾钠	0.5*M*	7.7	98.06
试剂	**浓度**	**pH 值**	**回收率(%)**
碳酸钠	1*M*	13	92.51
碳酸钾	1*M*	13	92.69
碳酸铵	1*M*	9	91.42
硫酸铁	1%	2.5	70.00
硫酸亚铁	1%	2.5	67.00
自然水		7.2	0
磁化水		7.2	0
乙醇	95%		0

表 15.4 各种电解质溶液浸出吸附型重稀土矿石试验结果

试　　剂	浓　　度	pH　值	浸出率(%)
硫　　酸	2%	0.5	76.1
盐　　酸	2%	0.5	52.9
氯化铵	1*M*	5.0	94.7
醋酸铵	1*M*	6.0	94.7
氯化钠	1*M*	5.4	97.5
氯化钾	1*M*	5.4	93.0
柠檬酸铵	0.5*M*	4.5	95.2

上升（图15.3），浸出剂浓度愈高，浸出时间愈短，浸液中稀土含量愈高，但浸液中其他杂质的含量也相应增大。从图15.3的曲线可知，硫酸铵的浸出效率高于氯化钠。因此，工业上可用1.5～3.5%

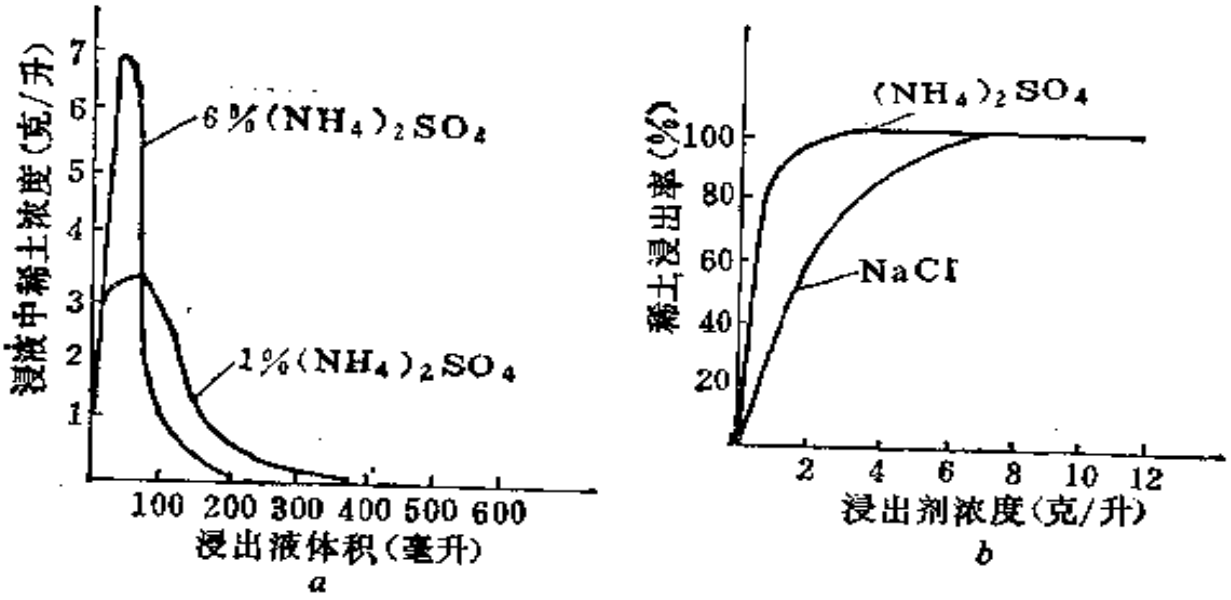


图 15.3 浸出剂浓度对稀土浸出率的影响

$(NH_4)_2SO_4$溶液代替5～7%NaCl 溶液作浸出剂，这可大大降低浸出剂的单耗。

浸出剂的pH值对浸出率有较大的影响（表15.5），且影响后续过程的操作。由于稀土离子的水解 pH 值为6～7.5，故浸出剂pH值宜小于6.0，否则，部分稀土离子会水解析出。但 pH 值太低，将增加非稀土杂质的浸出率。工业上浸出剂的pH值以4.5～

表 15.5 浸出剂pH值对浸出率的影响

$(NH_4)_2SO_4$溶液pH值	1.01	2.01	3.0	4.01	5.02	6.06	7.02	8.05
稀土浸出率（%）	75.68	78.0	88.40	96.20	89.78	83.53	72.30	52.21

表 15.6 矿层高度与浸出率的关系

序　号	矿层高（厘米）	浸出液固比	液固比为1:1时浸出率(%)
1	11	2.5:1	75.0
2	23	2.3:1	82.3
3	35	2.0:1	87.6
4	46	1.6:1	96.8
5	58	1.4:1	99.0

5.5为宜，此时浸液中钙、镁、铝等杂质含量较低。

渗浸速度与矿层厚度、原矿粒度组成及含水量等因素有关。浸出时的离子交换非常迅速，在保持一定的渗浸速度条件下，适当提高矿层厚度可降低浸出液固比、提高浸液浓度和提高浸出率(表15.6)。渗浸时间一般为10～18小时（图15.4），矿层高度为1米左右，浸出液固比一般为：矿土：浸出液：顶补水＝1：0.6:0.1，稀土浸出率可达90%以上。

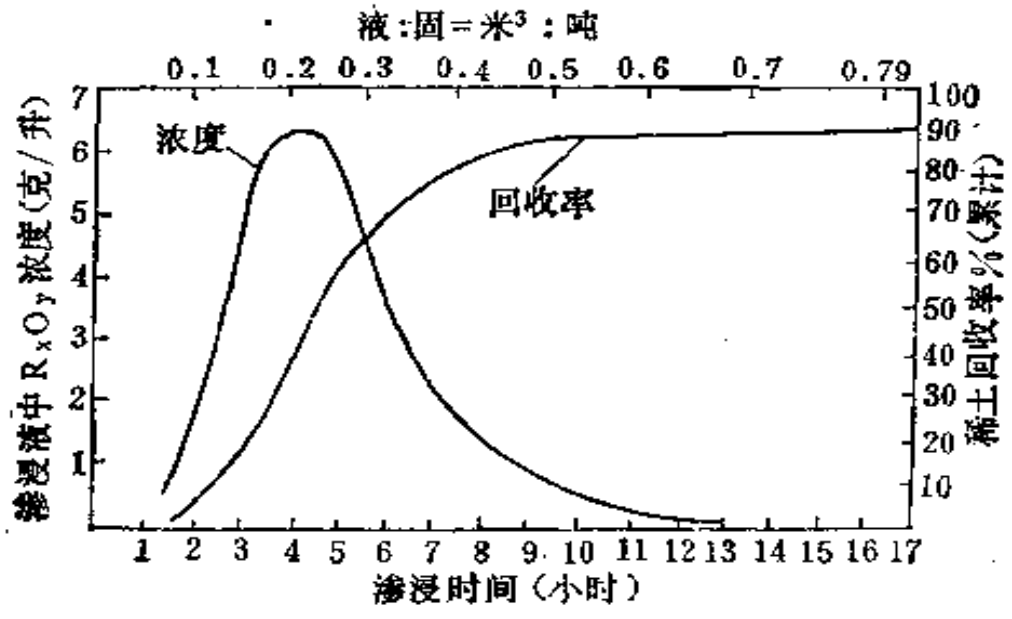


图 15.4 浸出率与浸出时间的关系

6.0，使草酸根呈草酸钙沉淀析出，此时，溶液中的草酸根浓度可降至40毫克/升左右，补加适量的浸出剂后可返回浸出作业使用。

轻稀土型稀土矿的特点是铈低、镧钕高、钐铕钆的相对含量也较高。为了充分利用此类型稀土资源，目前工业上采用萃取分组的方法处理吸附型稀土矿的渗浸液。萃取时采用$1MP_{204}$—磺化煤油溶液将稀土全部萃入有机相，萃余水相补加浸出剂后全部返回浸矿作业使用。负载稀土的有机相用不同浓度的盐酸溶液分级反萃，分别获得富镧、富镨钕、富钐铕钆和富钇的反萃液，分别进行草酸沉淀可得四种富集物，其组成列于表15.7～表15.10中。

表 15.7 镧富集物组成

成　分	TR_2O_3	La_2O_3	CeO_2	其他R_2O_3	杂　质	放射性比强度
含　量(%)	>97	>70	<1.0	<25	<3	$<0.5\times10^{-8}$（居里/千克）

表 15.8 镨钕富集物组成

成分	TR_2O_3	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	其他R_2O_3	杂质	放射性比强度
含　量(%)	>97	>18	>65	<12	<2.5	$<0.5\times10^{-7}$（居里/千克）

表 15.9 钐铕钆富集物组成

成　分	TR_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	其他R_2O_3	杂　质
含　量(%)	>98	>38	6～10	>28	<25	<2

表 15.10 重稀土富集物组成

成　分	TR_2O_3	Y_2O_3	Tb_4O_7	Dy_2O_3	Ho_2O_3	其他R_2O_3	杂质
含量（%）	>97	60～65	3～4	19～20	2～3	<12	<3

重稀土型稀土矿的渗浸液可用15%环烷酸，～10%混合醇，～75%磺化煤油作萃取剂，以盐酸洗液洗涤负载有机相，采用分馏萃取法使钇尽量回到萃余水相，水相富含钇，用草酸沉淀，灼烧草酸沉淀物可得氧化钇含量大于99%的氧化钇产品。洗涤后的负载有机相用稀盐酸液反萃，反萃液经草酸沉淀，灼烧沉淀物可得含少量钇的非钇混合稀土氧化物。

草酸直接沉淀法和萃取一草酸沉淀法具有工艺简单、易行的特点，尤其是萃取分组一草酸沉淀法可以大大提高矿山经济效益，并为下步稀土分离创造较有利的条件。

离子型稀土矿浸液草酸直接沉淀法虽工艺成熟、指标可靠，但由于浸液稀土含量低（约0.6～1.0克/升），致使草酸耗量高，直接沉淀率低，使生产成本高，稀土总回收率较低，浪费了宝贵的稀土资源。为了解决生产上存在的上述主要问题，有关单位进行了大量的试验研究工作，采用相应的碱试剂（如碳酸氢铵，苛性钠或碳酸钠等）直接或分步沉淀的方法可以代替草酸沉淀法。但碱沉淀法只适用于处理稀土含量高、杂质含量低的浸出液，而处理稀土含量低、杂质含量高的浸出液时，由于大量杂质共沉淀，灼烧物中的稀土总量一般只80～85%，同样也存在沉淀剂耗量高，沉淀率较低的缺点。据报导也可采用碱沉淀一浮选一过滤法代替草酸直接沉淀法，此时采用苛性钠作沉淀剂，在R_2O_3：NaOH＝1：1～1.2的条件下直接沉淀稀土，然后用脂肪酸类捕收剂浮选沉淀物，沉淀物过滤、灼烧可得混合稀土氧化物。此法较碳铵沉淀法优越，产品质量高些，沉淀物易过滤，但试剂耗量及生产成本较高，产品质量较难保证，只适用于稀土含量高、杂质含量低的浸出液的处理，无法推广应用于一般离子型稀土矿浸出液的处理。

为了克服草酸直接沉淀和碱试剂直接或分步沉淀工艺所固有的试剂耗量高、生产成本高、沉淀率较低的缺点，研制了浸出一浓缩一沉淀工艺，该工艺的原则流程如图15.5所示，浸出液经浓缩作业可得稀土含量高、杂质含量低的富稀土液和稀土含量极

低、杂质含量相对较高的贫稀土液。富稀土液可用碱试剂或草酸沉淀，沉淀物经过滤、洗涤、灼烧可得混合稀土氧化物，贫稀土

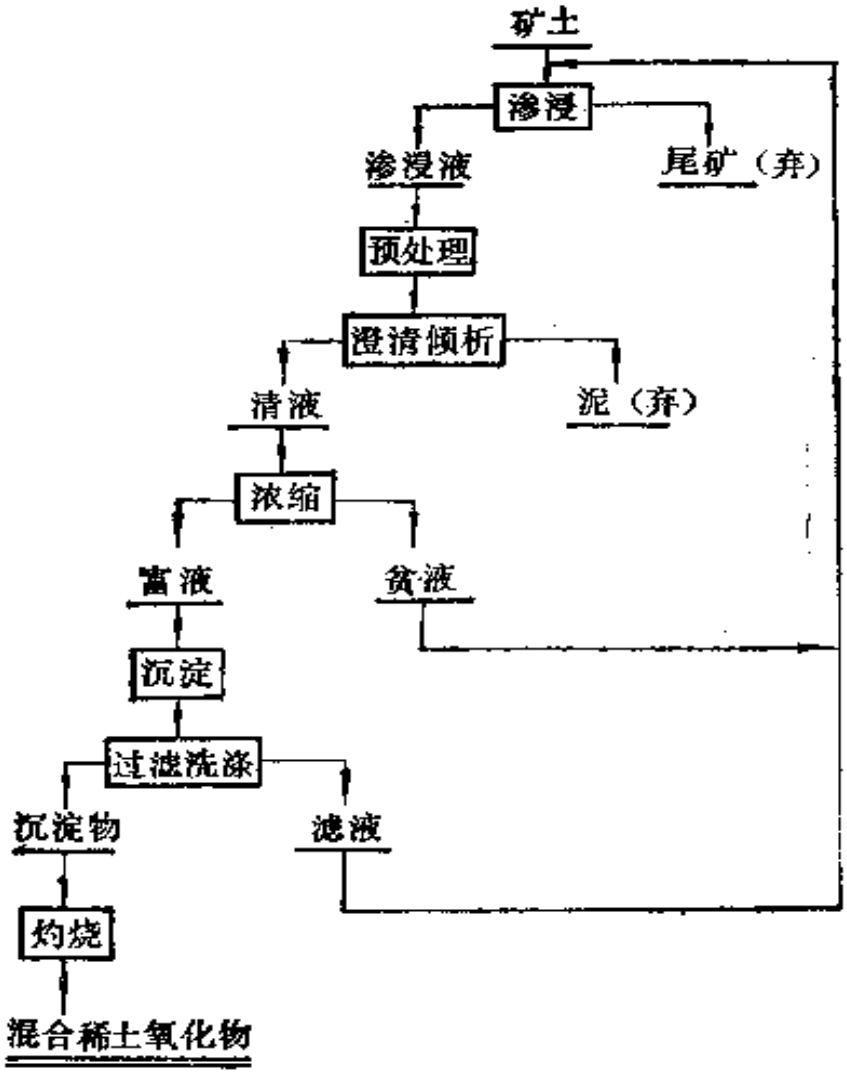


图 15.5 渗浸—浓缩—沉淀工艺原则流程

液、沉淀上清液和洗液合并、补加一定量浸矿剂后可返回渗浸作业使用。浓缩作业可使稀土浓度增加40～60倍，富液中的杂质含量相对降低，在碳酸氢铵单耗为2～2.4的条件下沉淀灼烧物中的稀土总量可达97%左右，产品中的铝含量可小于0.1%，产品质量较相应的草酸直接沉淀工艺的高。试验表明，该工艺具有流程短、稳定性高、易操作，试剂耗量低（试剂成本仅为草酸工艺的1/4）、回收率高（回收率可提高10～15%）、沉淀物易过滤，试剂易再生回收，不排污、产品纯度高等一系列优点，目前认为是

代替草酸直接沉淀工艺和碱试剂直接或分步沉淀工艺的较理想的工艺路线。

15.3 混合型稀土风化壳矿石的选别

混合型稀土风化壳矿石中的部分稀土呈离子吸附态，而部分稀土则呈单稀土矿物态存在。如我国中南某风化壳矿床，原矿中稀土呈矿物相、离子吸附相、类质同相及固体分散相等状态存在，主要稀土矿物为磷钇矿，其次是独居石（表15.11），还含少量的锆英石、钛铁矿、锐钛矿、磁铁矿和褐铁矿等，脉石矿物主要为石英，其次为高岭石类粘土，钾长石、黑云母等，原矿含R_2O_3为0.044%，其中钇组占67.62%（Y_2O_3占47.73%）、铈组占32.38%。

表 15.11 某风化壳矿床中稀土存在形态及其分布

稀土赋存状态	矿物	矿物含量（%）	单矿物中R_2O_3%	合原矿品位R_2O_3%	占有率（%）	稀土赋存相（%）
矿物相	磷钇矿	0.02754	60.20	0.01658	37.68	63.84
	独居石	0.01716	67.06	0.01151	26.16	
离子吸附相	高岭石类粘土	≤27.70	0.0415	0.01052	23.91	28.64
	黑云母	4.78	0.0436	0.00208	4.73	
类质同相	高岭石类粘土	≤27.70	0.0065	0.0018	4.09	7.52
	钾长石	26.63	0.00107	0.00028	0.64	
	黑云母	4.78	0.00116	0.00055	1.25	
固体分散相	石英	39.32	<0.00175	0.00068	1.54	
合计			—	0.044	100.00	100.00

根据原矿性质，采用物理选矿和化学选矿的联合流程（图15.6）。由于为全风化矿床，矿物解离较好，原矿经筛分（筛孔为1毫米）丢弃产率为50.73%的脉石矿物，稀土占有率为17.48%·

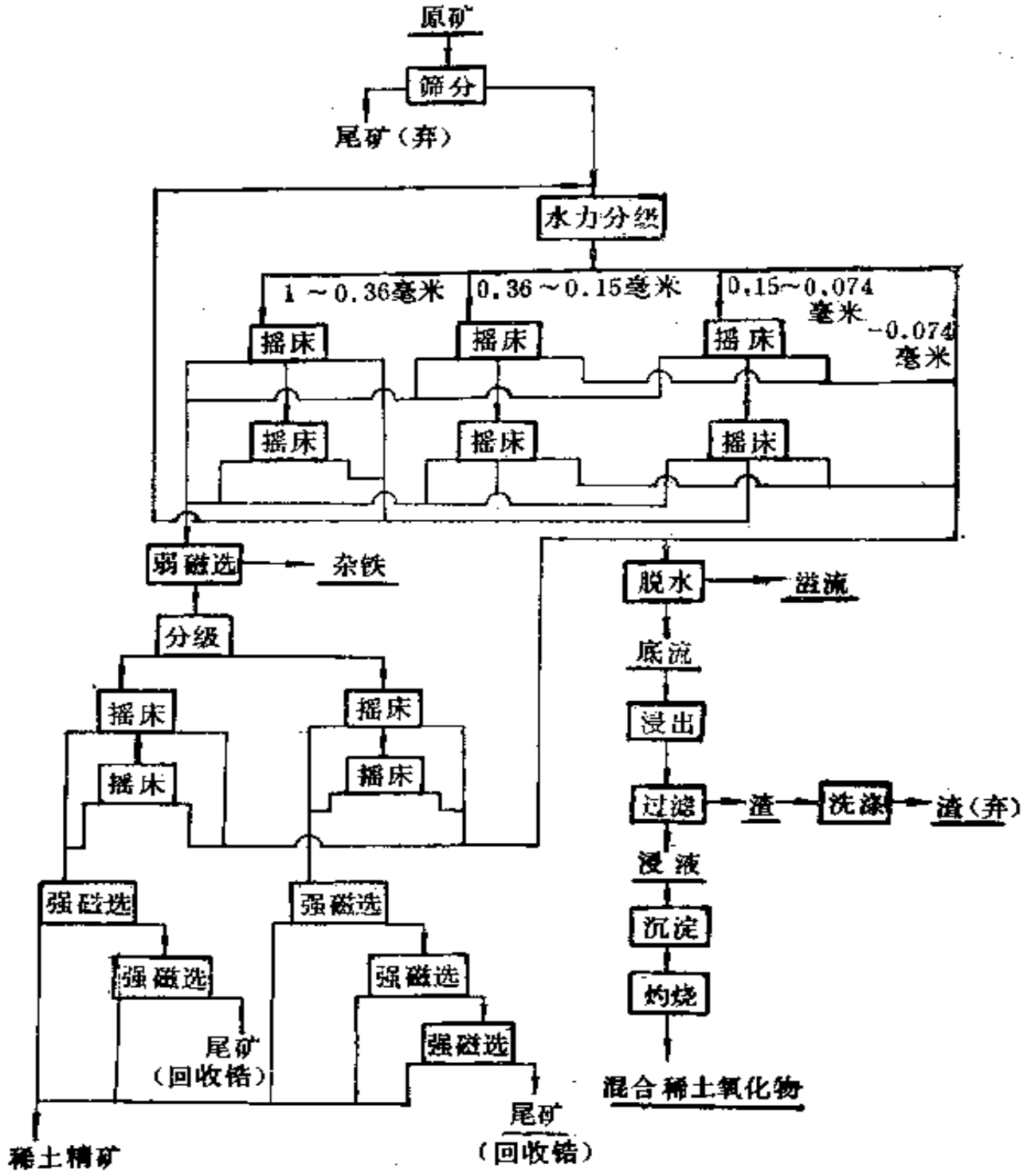


图 15.6　某磷钇矿风化壳矿石选别流程

—1毫米物料分级重选获得R_xO_y为0.811%的重砂精矿，回收率为41.93%。重砂精矿采用重—磁流程精选，先用弱磁选除去杂铁，然后进行重—磁选别，获得稀土矿物精矿，R_xO_y品位为32.46%，回收率为39.51%。

－1毫米粒级的重选尾矿及分级溢流，采用渗浸—草酸沉淀—灼烧工艺处理获得混合稀土氧化物，其中R_xO_y含量为59.40%，回收率为12.72%，稀土总回收率为52.23%（表15.12）。

表 15.12 某全风化稀土矿选别试验指标

产品		产率（%）		品位（%）			回收率（%）	
		个别	累计	R_xO_y	平均	Y_2O_3	R_xO_y	累计
+1毫米级别		50.734		0.015			17.48	17.48
重砂精矿	稀土精矿	0.053		32.46		10.24	39.51	
	磁选尾矿	0.121		0.262	0.811		0.73	41.93
	精选尾矿	2.053		0.0335			1.57	
	杂铁	0.025	2.252	0.208			0.12	
重选中矿		3.991		0.0388			3.56	
重选总尾矿		43.023		0.0375			37.03	
原矿		100.00		0.0435			100.00	

16 非金属矿物原料的化学选矿

16.1 石墨精矿的化学处理

石墨选厂浮选精矿的品位常为90%左右，有时达94～95%，有些特殊用途要求石墨精矿的品位大于99%。为了使石墨精矿的品位大于99%，可用化学选矿法对石墨精矿进行提纯。石墨精矿中的主要杂质为硅酸盐矿物及钾、钠、钙、镁、铁、铝等的化合物，它们呈细粒浸染于石墨鳞片中。可用碱熔--水浸法、酸浸法和高温挥发法除杂提纯。

碱熔一水浸法是将石墨精矿与碱（苛性钠)按一定比例混合，然后在500～800℃条件下熔融，此时精矿中的硅、铝、铁等杂质转变为相应的水溶性化合物，主要反应为：

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$Al_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3AlO_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$$

冷却后进行水浸，硅酸钠溶于水，铝酸钠和铁酸钠在弱碱性介质中水解，析出高度分散的氢氧化物沉淀，固液分离和洗涤后，再用盐酸液浸出以除去铁和铝。经洗涤、脱水干燥后，可获得高炭石墨。国内某石墨矿采用此法制取高炭石墨，该矿采用浓度为50%的苛性钠，按照NaOH：石墨＝1:0.8的比例混匀，在500～800℃温度下熔融，冷却至100℃后水浸一小时，水浸渣洗涤后再用盐酸浸出，盐酸用量为矿重的30%。酸浸渣洗涤后经固液分离、干燥，得高炭石墨，精矿中石墨品位可从88～89%增至97～99%，石墨回收率88～89%。

高温挥发法是基于石墨的升华点高（4500℃）和其他杂质的挥发点较低的特点。操作时将石墨精矿置于挥发炉中加热至3000℃左右，沸点较低的杂质挥发。此法可得品位大于99%的高纯石墨精矿。为了提高石墨的纯度，可向挥发炉中通入惰性气体

或加入其他试剂（如氟利昂12），使杂质挥发物随气体逸出。

16.2 金刚石精矿的化学处理

金刚石矿经粗选、精选得粗精矿、粗粒的粗精矿可用手选的方法获得金刚石精矿，但粒度小于1毫米的细粒金刚石粗精矿手选劳动强度太大，此时可用碱熔—水浸法进行精选提纯，其实质与石墨精矿的碱熔—水浸提纯相似。操作时金刚石精矿与固体苛性钠按一定比例混合，再在600～660℃条件下熔融，使硅酸盐脉石转变为水溶性的硅酸钠，水浸熔融物，脱水后可得金刚石精矿。国内某金刚石矿用此法处理－1＋0.2毫米粒级的金刚石粗精矿和进行尾矿检查。操作时按金刚石：苛性钠＝1：3～10的比例混合，在600～650℃温度下熔融。熔融温度不宜太高，否则会因细粒金刚石燃烧或熔于碱中而显著降低金刚石的回收率。熔融时间以25～45分钟为宜。熔融物直接进入水中浸出，用脱水筛脱水后可得金刚石产品，金刚石的回收率可达99%。

16.3 高岭土精矿的化选除杂

高岭土在选厂用碎解、淘洗、分级等方法可除去高岭土中的粗粒杂质，产出能满足一般工业要求的高岭土精矿。但高岭土精矿常被微粒的氧化铁杂质所污染而呈不同程度的褐黄色，降低了产品的白度。为了提高产品的白度，常用浸出法除去其中的氧化铁杂质。

漂白高岭土可用酸浸法或盐浸法。酸浸时可用硫酸、盐酸、氢氟酸、草酸或亚硫酸作浸出剂。盐浸时可用连二亚硫酸钠或连二亚硫酸锌作浸出剂。最常用的是盐浸法。盐浸时，氧化铁杂质转变为可溶性的亚铁盐或稳定的络合物，固液分离后可得纯白色的优质高岭土精矿。

国内某瓷土公司采用亚硫酸电解法除铁，原矿经破碎、磨粉、制浆后，用水力旋流器分级以除去粗粒杂质，获得浓度为7.5～10%的高岭土泥浆，其中氧化铁含量为1.96～2.29%。此泥浆进

入吸收槽并通入二氧化硫气体，至矿浆中亚硫酸浓度达1～1.25%后再送入电解槽，通入直流电进行电解，亚硫酸在阴极被还原为连二亚硫酸，然后与氧化铁作用生成可溶性亚硫酸亚铁。泥浆过滤洗涤，可得优质瓷土。滤液和洗水经碳酸钙处理后外排。

16.4 磷矿的化学选矿

国内外除少数五氧化二磷含量较高的磷矿可直接用于生产磷肥外，多数磷矿石的品位（P_2O_5）均小于30%，其中相当一部分甚至小于20%。目前高碳酸盐型磷矿石的选矿方法主要是煅烧—消化法。焙烧碳酸盐型磷矿石时，可使其中的碳酸盐熔解而有脱碳作用，可除去磷矿石中的有机质，可降低氧化铁和氧化铝在酸中的溶解度，改善矿石结构构造。因此，焙烧—消化工艺可提高精矿中的五氧化二磷的含量和改善后续工艺的工艺操作。随着低品位碳酸盐型磷矿的发现和开采，近20多年来，煅烧—消化工艺有了很大的发展，除北非、中东等国外，美国、苏联、印度等国也相继采用了此工艺，如摩洛哥的胡里布加磷矿用6台$\phi 2\times 30$米回转窑在温度为900℃条件下煅烧1.5小时，原矿含二氧化碳4～5%，五氧化二磷31～34%，煅烧后五氧化二磷33～35%，二氧化碳可降至1%以下（未经水洗）。1965年安装了一台处理能力50吨/时的沸腾炉，煅烧温度为900℃，在第二层冷至300℃，进入贮斗后加水消化，通过脉冲洗涤可得五氧化二磷含量为36%的磷精矿。阿尔及利亚磷矿是北非著名磷矿之一，原矿品位（%）为：P_2O_5 24.6 CO_2 6～15、SiO_2 3～4。属难选磷矿石，该矿用三座立式沸腾炉（30吨/时·台）煅烧，煅烧矿迅速用水冷却使石灰消化在沉降槽中形成料浆，再送入脉冲选矿柱，经水力分级、水力旋流器和离心机脱水后，含水10%的精矿经回转干燥筒干燥，可得优质精矿，其组成（%）为：P_2O_5 34、CO_2 1.5、H_2O 1.0、五氧化二磷的回收率为89%左右。

国内某碳酸盐型磷矿组成（%）为：P_2O_5 30.07，MgO 3.5，I 0.006。主要脉石矿物为白云石和少量硅酸盐，对该类型矿石采

用煅烧一消化工艺进行了扩大试验，原矿碎至一10毫米，在回转窑中于1000～1100℃条件下煅烧80～100分钟，在水温为50℃，固液比为1的条件下进行消化，可得五氧化二磷含量大于37%，氧化镁含量小于1.5%的优质磷精矿，五氧化二磷回收率约95%。煅烧时90%以上的碘进入烟气中，烟气经水吸收和氯气氧化可制得粗碘，精制可得精碘，碘的回收率达74%。提碘后的尾气返回用于消化尾浆的碳化处理，使氢氧化物转变为碳酸盐，使滤渣更适于堆存。

主要参考文献

[1] A. C. 切尔尼亚克，化学选矿，建筑工业出版社，1982.

[2] 钱鑫等，铜的选矿，冶金工业出版社，1984.

[3] 赵浦泉，氧化铜矿的处理，冶金工业出版社，1982.

[4] 全宏弄等，矿物化学处理，冶金工业出版社，1984.

[5] 赵天从等，重金属冶金学，（上、下册），冶金工业出版社，1981.

[6] “锡的选矿”编写组，锡的选矿，冶金工业出版社，1978.

[7] 蒋汉瀛等，湿法冶金过程物理化学，冶金工业出版社，1984.

[8] 〔苏〕克拉辛，化学原料矿选矿，化学工业出版社，1984.

[9] F. 哈伯斯，湿法冶金，冶金工业出版社，1979.

[10] 夏笃祎，离子交换树脂，化学工业出版社，1983.

[11] 钱庭宝，离子交换剂应用技术，天津科学技术出版社，1984.

[12] 马荣骏，溶剂萃取在湿法冶金中的应用，冶金工业出版社，1979.

[13] И. Н. Двершин и др. СПРАВОЧНИК ПО ОБОГАЩЕНИЮ РУД. НЕДРА, 1974.

[14] И. Н. Двершин и др. СПРАВОЧНИК ПО ОБОГАЩЕНИЮ РУД. НЕДРА, 1983.

[15] С. И. митрофанов, Комбинираваные процессы переработки руд цветных металлов, НЕДРА, 1984.

[16] Академия НАУК СССР, Комбинированые методы обогащения полезных ископаемых. НАУКА, 1988.

[17] B. A. Wills. Mineral Processing Technology OXFOR, Pergamon, 1979.

[18] T. C. Lo et al. Handbook of Solvent extraction, Johnswiley and son, 1983.

[19] G. M. Ritcey, Solvent extraction Amsterdam, elsevier, 1980.

[20] Schweitzer, philip A. ed. Handbook of Separation techniques for Chemical engineers, perganion.