

矿产资源综合利用

一总论

(一) 根本概念

(1) 矿产资源：由地质作用形成的，赋存于地壳内部或地表的具有利用价值的，呈固态、液态或气态的自然资源。它既包括在当前技术经济条件下可以开发利用的物质，又包括在未来条件下具有潜在利用价值的物质。

(2) 矿产综合利用范畴

对共生、伴生矿进行综合勘探、开采、利用；对矿产资源生产过程的三废治理综合利用（环境保护）

(3) 矿产综合利用作用意义

扩大资源、增加产值；建设矿山企业，节约多项投资；增加品种、降低本钱；减少“三废”污染，保护人类环境

(4) 应用领域

①共生、伴生矿

黑色 伴生 V, Ti, Cu, Cr, Ni, Sc, Ga, Nd 等

有色 伴生 Cu, Pb, Zn, Co, Mo, Cd, Ga, S, Fe

建材 蛇纹石伴生 Ni, Co, Cr, Pt；高岭土伴生黄铁矿，钾长石

化工 S 矿伴生 Au, Co, Ni, P, 稀有；P 矿伴生 F, I, 稀土；K 矿伴生 B, Li, Br, Cs, Rb

煤炭 伴生黄铁矿，高岭土等

②二次矿（尾矿、废渣）

钢铁、有色、化工、石油化学

(5) 现状

国外：资源利用率 76-90%（日本、美国）；工业废水利用率 75%以上；工业废气利用率 80~90%；经验：严格法律措施；有利的经济政策；专门的科学研究

国内：资源综合利用平均 35%；有色（金川、大冶）；黑色 30~40%；化学 60%；工业废水利用率 65%；工业废气利用率 70-90%。

差距：利用率低；技术不过关；科技含量低、产品附加值低

(6) 开展方向

①开展无废生产工艺（包括生产、消费过程）

无废工艺是一种在原料资源→生产→消费→二次原料资源的循环中，原料和能源能得到最合理的综合利用，从而对环境的任何作用都不致破坏环境的正常功能的生产产品的方法

闭合、全面、无污染

② 采用再资源化新技术（废物利用）

③ 优化产品应用途径---提升副产品价值

(二) 矿产资源开发保护措施

①立法

三率指标：

开采回采率=区域矿石采出量/区域内工业矿石储量

采矿贫化率：采出矿石中混入的废石比例

选矿回收率=精矿产率 X 精矿品位/原矿品位

监督；查处；征收补偿费

矿产资源补偿费：

补偿金额=矿产品销售收入 X 补偿费率 X 开采回采率系数

开采回采率系数=制定的回采率指标/实际回采率

补偿费率：

1% 燃料（石油、天然气、煤、油砂）；2% 建材、非金属、黑色金属、有色金属；3% 稀有金属、气体矿（CO₂、H₂S、He、）、地热；4% 贵金属、宝石、离子型稀土、矿泉水；0.5% 盐卤。

二、矿产资源概论

（一）矿产资源的概念

矿产资源是指赋存于地下或地表的，由地质作用形成的呈固态、液态或气态的具有现实或潜在经济价值的天然富集物。

地质作用：由自然动力引起的使地壳或岩石圈甚至整个地球的物质组成、内部结构和地表形态发生变化和开展的作用被称为地质作用。

新型矿产资源：也被称为非传统矿产资源，是指由于当今技术、经济原因尚未进行工业利用的资源和尚未被看作矿产、未发现其用途的潜在资源，或虽为传统矿产、但因为地质地理原因极难发现的矿产资源。新型矿产资源可以形象地概括为“新类型、新领域、新深度、新工艺、新用途”。

新类型

地球上丰富的碳氢水合物、黑色页岩建造中铂族元素（PGE）及低品位铀矿、板块碰撞超高压变质带中的微粒金刚石、尾矿坝型人工矿床等都可能是未来社会接替石油和局部矿产资源的重要能源和资源，都属于新类型。

新领域

海洋中矿产资源的发现、开采和利用将是人类利用矿产资源的一个重要的潜在“新领域”。

海洋矿产资源不仅类型多、矿种多，而且资源量极大，开发海洋资源具有长远的战略意义。

新深度

所谓“新深度”矿产资源的开发利用，是指向地下更深部位挖掘以获得深部资源。

我国到目前为止，绝大多数金属矿产资源的开采深度都在 500 米内，国外许多大型矿山勘探开采深度已超过 1000 米，南非的兰德金矿开采深度已达 4000 米。在国内，我国安徽铜陵冬瓜山大型铜矿床的产出深度在 1000 米左右，广东凡口铅锌矿在 500 米以下，山东胶东新城、台上等几个百吨以上大型金矿，近年新增储量大局部是在 500 米以下的“第二富集带”获得的。

因此，我国地质学家认为，深部潜在资源量是巨大的。

新用途和新工艺

矿产资源作为工业开展的原料及其用途多样化的趋势日益明显。

稀土新用途层出不穷：代替重金属颜料，降低碳离子排放量的柴油添加剂，水泥添加剂，固体氧化物燃料电池等。

综上所述，新型矿产资源的研究和开发为国民经济和社会可持续稳定开展提供可接替资源的根本保障。为新兴产业（环保、健康、通讯、居住、交通）及高新技术（IT 业、航空、航天）提供了新型的矿产资源支持。

（二）矿产资源的根本特征

矿产资源是大自然赐与人类的巨大物质财富；成矿作用的长期性与不可再生性；矿产资源的共生或伴生性；地理分布的不均匀性；概念的动态性。

1、矿产资源是大自然赐与人类的巨大物质财富

矿产资源是地质成矿作用的结果，其中没有凝结人类的劳动，故只有使用价值。

但是，已经探明的矿产资源那么完全不同，它凝结了人类的巨大努力和及其复杂的劳动，是被劳动过滤的产品，它既有使用价值而同时又是有价值的商品了。

我国对已探明的矿产资源的管理采取有偿开发的政策，根据《中华人民共和国矿产资源法》，任何开采矿产资源的行为都必须缴纳矿产资源税和矿产资源补偿费。

2、成矿作用的长期性与不可再生性

矿产资源是亿万年地质作用的产物，在短暂的人类历史中不可以再生，在一定的技术经济条件下，矿产资源总是有限的。

3、矿产资源的共生或伴生性

矿产资源多数是多种有用组分伴生在同一矿体中(可称为伴生矿床),或两种以上的矿产(矿种)共生在同一地质建造或地质体中。

4、矿产资源地理分布的不均匀性

由于成矿地质作用的复杂性和特殊性,导致许多矿产资源在地壳中的分布具有局部集中的现象。

世界上 29 种金属矿产中的 19 种的 3/4 的储量集中在 5 个以下的国家,全球石油剩余储量的 60%集中在中东。

无论矿产资源多么丰富的国家,也都有其缺少的矿种,这就是矿产资源地理分布的不均匀性。

正是这种不均匀性以及需求的差异,导致矿产资源自给能力的不同,才使世界各国开展相互交换的地区或国际贸易的必然,充分表达了资源的国际性。

5、概念的动态性

矿产资源是自然资源的一局部,二者都具有动态概念的特征。

它的内涵和外延取决于人类对自然的认识和利用的深度和广度,从人类开始利用的第一块“石头”,到现在可供工业利用的 140 余种矿产资源,就是这种动态性的表达。

随地质勘探的不断深入和科学技术的不断进步,人类综合利用矿产资源能力的不断提高,矿产资源的品种就在不断地增加。

人类社会的某一开展阶段某一水平上看矿产资源是有限的,是会枯竭的。但人类对自然资源的认识、开发和改造那么是无限的,是没有止境的。

这种有限和无限的对立统一的科学资源观,真正表达了矿产资源的根本自然属性和社会属性。

6、与矿产资源相关的概念:

矿物: 矿物是天然的无机物质,有一定的化学成分,在通常情况下,因各种矿物内局部子构造不同,形成各种不同的几何外形,并具有不同的物理化学性质。矿物有单体者,如金刚石、石墨、自然金等,但大局部矿物都是两种或两种以上元素组成,如石英、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉铜矿等。

矿石、矿体与矿床: 但凡地壳中的矿物集合体,在当前技术经济水平条件下,能以工业规模从中提取国民经济所必须的金属或矿物产品的,称为矿石。矿石的聚集体叫矿体,而矿床是矿体的总称。对某一矿床而言,它可由一个矿体或假设干个矿体所组成。

围岩: 矿体周围的岩石称围岩。根据围岩与矿体的相对位置,有上盘与下盘围岩和顶板与底板围岩之分。凡位于倾斜至急倾斜矿体上方和下方的围岩,分别称之为上盘围岩和下盘围岩;凡位于水平或缓倾斜矿体顶部和底部的围岩,分别称之为顶板围岩和底板围岩。矿体周围的岩石,以及夹在矿体中的岩石(称之为夹石),不含有用成分或有用成分含量过少当前不具备开采条件的,统称为废石。

7、矿产资源的储量

根据地质工作程度的上下和资源经济意义的大小,可将固体矿产资源储量分为**储量、根底储量、资源量**三大类十六种类型。

储量: 是指根底储量中的经济可采局部。在预可行性研究、可行性研究或编制年度采掘方案当时,经过了对经济、开采、选冶、环境、法律、市场、社会和政府等诸因素的研究及相应修改,结果说明在当时是经济可采或已经开采的局部。

根底储量: 是查明矿产资源的一局部。它能满足现行采矿和生产所需的指标要求(包括品位、质量、厚度、开采技术条件等),是经详查、勘探所获控制的、探明的并通过可行性研究、预可行性研究认为属于经济的、边际经济的局部。

资源量: 是指查明矿产资源的一局部和潜在矿产资源。包括经可行性研究或预可行性研究证实为次边际经济的矿产资源以及经过勘查而未进行可行性研究或预可行性研究的内蕴经济的矿产资源;以及经过预查后预测的矿产资源。

矿产资源储量的表示方法:

E: 经济性; F: 可行性评价; G: 地质可靠程度。

8、矿产的工业要求

原料矿产:

金属材料：①黑色金属：铁、锰、钛、铬、钒；②有色金属：重金属（密度大于5）、轻金属（密度小于5）[镁合金1.8]、贵金属（铂族元素、金、银）、稀有金属、放射性元素、稀土金属；

非金属材料：①建筑材料：砾石、石膏、石棉等；②化肥原料：硝石、磷灰石、钾盐；③化工原料：食盐、硫黄、苏打、芒硝；④其他原料：金刚石、宝石、重晶石、萤石等

2、矿产资源的主要类型

综上所述的两种分类方案，清楚地反映了矿产资源的主要类型：

金属矿物原料、非金属矿物原料、矿物燃料。

金属矿物原料：

黑色金属：铁、锰、钒、镍、钴、钼、钨；

有色金属：铜、铅、锌、锡、铋、铊、汞；

轻金属：铝、镁；

贵金属：金、银、铂、钌、铑、钯、钨、钽；

放射性元素：铀、钍、镭；

稀有金属：锂、铍、铷、铯、钽、铌、锆、镓、铟、铊、铷；

稀土金属：镧、铈、镨、铷、铈、钐、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈；

特种金属：钒、镍、钴、钼、钨、锡、铋、铊、汞；

贵金属：贵金属包括了金、银、铂族六个元素（铂、钌、铑、钯、钨、钽）。贵金属的共同特点是矿石中金属含量少、开采困难和贵重。世界上贵金属矿物原料的储量很小。如铂族，全球储量仅有1000吨，而其中钌、铑、钨只有100吨。

铂的大型矿床为5吨，中型矿床为0.5吨。除金、银有独立矿床产出外，铂族的大局部金属都是从阳极泥中回收的。

贵金属由于数量少，并具有许多特殊的性能，因此其经济价值很高。

铂的价格相当于黄金的3倍，铑的价格相当于黄金的6倍，而黄金的价格又相当于白银的42倍、铜的7700倍，或铁的1540000倍。

贵金属广泛用于国防等尖端技术和装饰用品。

非金属矿物原料：

（1）矿物原料类：

研磨材料—金刚石、刚玉、磨砂等；绝缘材料—云母、石棉、大理岩等；填料与涂料—滑石、重晶石、高岭土等；过滤及漂白原料—活性粘土、漂白土等；耐酸及耐热材料—石棉；精密仪器及装饰材料—红宝石、蓝宝石、水晶等（冰洲石）；

（2）化工及肥料原料类：

化工原料—盐类、硫、硼等；化肥原料—磷、钾；

（3）冶金辅助原料与陶瓷原料类：

耐火粘土、高岭土、菱镁矿、石墨、萤石等；

（4）国防工业原料类：

压电石英、云母、石棉、硼等；

（5）建筑石料类：

各种岩石；

矿物燃料

（1）化石燃料（fossil fuel）

煤炭、石油、天然气、（天然气水合物）

（2）核燃料（nuclear fuel）：又称原子能。

裂变反响：重元素（铀或钚）的原子核分裂成较轻原子核的反响。裂变反响释放的巨大能量称裂变能。

聚变反响：轻元素（氘和氚）的原子核聚合成较重原子核（氦）时的反响。聚变反响所释放的巨大能量称为聚变能。

核电站主要用铀-235（U235）作燃料。

化石燃料：煤炭、石油（原料、油页岩、沥青砂）、天然气

核燃料：核裂变燃料（铀、沥青铀矿、钍、钍石）、核聚变燃料（锂、海水、锂辉石）；

未来核聚变燃料-锂辉石

矿物燃料矿产（能源矿产）是推动人类社会进步、促进经济开展、改善生活条件的不可缺少的生产要素和非常重要的物质根底。现代社会，在相当长的历史时期内，仍然离不开矿物燃料的开发和利用。

煤炭、石油、天然气是由太阳辐射能转化而成，属于化石燃料类煤炭、石油、天然气、铀以及地热矿产均属一次能源。地热能又是一种新能源。

煤炭主要是在地史开展过程中多在沼泽环境中生长的高等植物死亡后，在长期的温度和压力作用下，随着含碳量不断增高而形成的固态可燃有机质。

石油、天然气主要是地史过程中衍生的低等动植物死亡后堆积在海洋、湖泊沼泽的淤泥内并始终处于复原环境下，经温度和压力特别是温度对有机物质的热催化作用而形成，并据其不同的成熟程度而构成气态（天然气）、液态（原油）和固态（沥青）三种形态。

煤、石油、天然气不仅可用作燃料，而且是重要的化工原料。随着技术的开展，其应用领域将更趋广阔。铀是一种化学性质十分活泼的元素，易与其他元素化合生成铀矿物。在地壳演变过程中，在岩浆作用、沉积作用、变质作用以及表生作用下，铀聚集而成不同类型的铀矿床。铀作为核燃料，是实现能量高度密集的核裂变的主要物质。

地热是蕴藏于地球内部的自然资源。地球内部，放射性热源是主要热源，通过水载体在地下空间贮集，也通过某些裂隙通道流出地表形成温泉形式。地热已被用于农业、工业、人们生活的许多方面。

中国矿产资源概况

（一）中国矿产资源现状

中华人民共和国成立以来，矿产勘查、矿业开发有了长足的开展，中国已成为世界上重要的矿产资源大国和矿业大国。以国有矿山企业为主体，其它经济形式为重要组成局部的采矿业，为社会主义现代化建设作出了巨大的奉献。

2000年以来，国土资源调查及地质矿产勘查新发现大中型矿产地157处；能源矿产15处，黑色金属矿产4处，有色金属矿产73处，贵金属矿产34处，冶金辅助原料矿产2处，化工原料非金属矿产11处，建材及其他非金属矿产14处，其他水气矿产4处。新查明（预测）矿产资源量：石油7.99亿吨，天然气5035.39亿立方米，原煤51.95亿吨，铁7.02亿吨（矿石），铜443.26万吨（金属）。

2005年底，全国查明资源储量的矿产共158种，能源矿产10种，金属矿产54种，非金属矿产91种，其他水气矿产3种。原油、煤等能源矿产，铁等黑色金属矿产保有的查明资源储量不同程度下降。

2005年，第三轮矿产资源可供性论证第一期工作完成，摸清了45种主要矿产对国民经济建设保证程度情况。《中国的矿产资源政策》白皮书发表。新一轮油气资源评价工作正式启动。石油、天然气等能源矿产开发取得重要进展，主要矿产品产量有所增加。我国最大的海上自营气田东方1-1气田一期工程顺利投产。全国煤炭产量超过16亿吨，生铁产量超过2亿吨，10种有色金属产量超过1200万吨。大庆油田在连续27年年产原油5000万吨以后，降至4840万吨。

全国矿产品进出口贸易总额突破1600亿美元，贸易逆差进一步扩大。2003年矿产品进口量大幅度增加，其中原油进口9112万吨，铁矿石进口14813万吨，锰矿石进口286万吨，铬铁矿进口178万吨，铜矿石进口267万吨，钾肥进口657万吨。

矿产资源开发利用“引进来”成效明显。2003年有效的涉外勘查许可证108件，采矿许可证332件。加拿大TVI太平洋在湖南省常宁市成立首家外商独立勘查公司。加拿大西南资源公司与云南核工业209地质队合作，在云南东川拖布卡发现了规模较大、品位富的金矿。

矿产勘查开发“走出去”取得新进展。中国石油天然气集团在苏丹发现了一个世界级大油田，中国石油化工集团在伊朗卡山打出高产油气井。

（二）中国矿产资源特点（8个特点）

- 1、矿产资源总量丰富、品种齐全，但人均占有量少，难以适应我国经济开展的需要
- 2、大多矿产为短缺或探明储量缺乏

- 3、大多矿产资源质量差，国际竞争能力弱
- 4、贫矿多，富矿、易选的矿少，致使商品矿的本钱大大增加，我国支柱性矿产大多存在这样的问题
- 5、成分复杂的共（伴）生矿多，大大增加了开发利用的技术难度
- 6、中、小型矿和坑采矿多，大型、超大型矿和露天矿少，严重制约着矿产开发的规模效益
- 7、矿产资源地理分布不平衡，地区差异性明显
- 8、矿产资源无序开采，生态环境破坏严重

（三）21 世纪我国矿产资源形势

21 世纪初期，我国处于加速工业化开展阶段，对矿产资源的需求提出更高的要求。矿产资源需求旺盛和资源短缺的局面不容乐观，特别是一些关系到国计民生的大宗矿产的供需矛盾，短期内不仅难以改善而且有加剧的可能。

煤炭虽然资源充足，但在区域供给上仍较紧张；石油受资源短缺的限制产量的增长滞后于需求增长幅度的矛盾越来越大，需要大量进口的趋势短期内不会改变；富铁矿、铜矿、铬铁矿依然紧缺；铝、铅锌的资源虽然保证程度较好，但在国际上竞争力弱；硫矿、磷矿从探明储量上看，其保证程度高，但品位偏低，开采条件差、开发难度大；钾盐资源依然短缺，钾肥供给仍将依赖进口等，其他资源将会得到充分保证。

据国家开展改革委员会、国土资源部组织对 21 世纪初期我国 45 种主要矿产的供需形势分析认为：

- （1）2010 年资源短缺，主要靠进口的矿产有：铬、钴、铂、钾盐、金刚石 5 种；
- （2）2010 年不能保证，局部需要长期进口的矿产有：石油、天然气、铁、锰、铜、镍、金、银、硫、硼等 10 种；
- （3）2010 年根本可以保证的矿产有：铀、铝、锯、耐火粘土、磷、石棉等 6 种。
- （4）2010 年可以保证并有局部矿种可以出口换汇的矿产有：菱镁矿、铂、稀土、芒硝、煤、钛、水泥原料、玻璃原料、石材、萤石、钨、锡、锌、铝、锑、重晶石、滑石、高岭土、硅灰石、硅藻土、石墨、膨润土、石膏等 24 种。

初步估计 2010 年，我国矿产短缺量（需进口量）将达 2 亿吨左右。到 2020 年我国经济开展将进入第三步战略目标的中期阶段，经济接近世界平均水平，到达中等收入的国家，经济将继续保持高速开展，年增长率为 5—6%，能保证需求的矿种仅有 6 种。特别是绝对需求量大的石油、铁、铜、铝、硫、磷等重要矿产缺口扩大，约达 2.5—3 亿吨，矿产资源供需矛盾加剧，将对国家经济部门提出了严峻的挑战。因此，结合我国国情和矿情，立足国内，制定我国矿产资源开发利用战略和政策，以合理利用国内外两个市场、两种资源，走开源与节流并重的资源节约型的经济开展道路，从而保证我国 21 世纪经济开展对矿产资源量的需求。

中国能源矿产：能源矿产是中国矿产资源的重要组成局部，目前已建成能源矿山、油田共 10613 处。

煤矿：主要分布在山西、内蒙古、陕西、新疆等省（区），其次是贵州、宁夏、安徽、云南、河南、山东、黑龙江等省（区）。

重点煤矿：山西省有大同、王坪、小峪、平朔、轩岗、西山、太原、寨沟、东山、阳泉、荫营、汾西、霍州、潞安、韩城、晋城等；内蒙古自治区有扎赉诺尔、伊敏、大雁、霍林河、平庄、乌达、海渤湾等；陕西省有铜川、浦白、澄合等；新疆维吾尔自治区有乌鲁木齐、哈密等；贵州省有水城、六枝、林东、盘江等；宁夏有石咀山、石炭井、灵武等；安徽省有淮北、淮南等；河南省有鹤壁、义马、焦作、郑州、平顶山等；山东省有龙口、淄博、新汶、肥城、兖州、枣庄等；黑龙江省有鹤岗、双鸭山、七台河、鸡西等。此外，河北省有开滦、邢台、邯郸、峰峰、井陘等；江苏省有徐州；辽宁省有北票、阜新、铁法、南票、沈阳、抚顺等；江西省有萍乡、丰城、乐平等；四川省有攀枝花、广旺、达竹、华蓥山等。此外还有北京。

石油、天然气：我国已在 24 个省、市、自治区和海域发现了可资利用的油气，进行过资源量估算的盆地共有 145 个。其中最主要的含油气盆地有：准噶尔、塔里木、焉耆、吐哈、柴达木、酒泉、四川、鄂尔多斯（陕甘宁）、二连、松辽、渤海湾（华北）、南襄、江汉、苏北、百色、三水、东海大陆架、台西、珠江口、北部湾、莺歌海、琼东南。

在这些盆地中投产开发的

油矿 365 个、投产开发的气田 109 个，共形成 38 个油气矿产地，它们是：新疆(克拉玛依、准东)、焉耆、塔北、塔西南、塔中、土哈、青海、玉江、川中、长庆、延长、陕北、大庆、吉林、松南、长春、二连、科尔沁、辽河、冀东、大港、华北、胜利、中原、河南、江汉、江苏、苏北、安徽、百色、三水、渤海、西湖、南海东部、南海西部、台西、万安、曾西。

铀矿：我国共探明大小铀矿床(田)200 多个，主要分布在江西、广东、湖南、广西，以及新疆、辽宁、云南、河北、内蒙古、浙江、甘肃等省(区)。

矿床以中小型为主，其中主要的铀矿床有：相山铀矿田、郴县铀矿床、下庄铀矿田、产子坪铀矿田、青龙铀矿田、腾冲铀矿床、桃山铀矿床、小丘源铀矿床、黄村铀矿床、连山关铀矿床、蓝田铀矿床、假设尔盖铀矿床、芟岭铀矿床、伊犁铀矿床、白杨河铀矿床。已经建成和新建的厂矿有：衡阳铀矿、郴州铀矿、大浦街铀矿、上饶铀矿、抚州铀矿、乐安铀矿、翁源铀矿、衢州铀矿、澜河铀矿、仁化铀矿、本溪铀矿、蓝田铀矿、伊犁铀矿等。

地热：全国已勘查的地热点(田)共有 738 处，其中有 43 处进行了勘探。783 处地热田中目前已综合开发利用和部 分利用的有 434 处，其中用于发电的有 6 处，用于供暖和工业的有 39 处，用于医疗的有 126 处，用于洗浴的有 266 处，用于水产养殖的有 47 处，用于生产矿泉水的有 40 处，用于农业温室和灌溉的有 117 处。

我国最主要地热田：河北省怀来后郝窑、北京市昌平小汤山、吉林省安图白头山、西藏自治区噶尔朗久、西藏自治区那曲、西藏自治区羊八井、西藏自治区羊易、陕西省西安市、陕西省长安沔浴、四川省大邑花水乡、北京市东南城区、河北省雄县牛驼镇、天津市王 兰庄、天津市滨海、山西省新绛阳王乡、湖北省应城汤池、湖北省英山、山东省招远、西藏自治区昂仁县塔各加、云南省 腾冲、云南省昆明、湖南省宁乡灰汤、湖南省汝城、福建省福州市、江西省安远虎岗、福建省漳州市、广西壮族自治区象 州、广东省丰顺邓屋、台北宜兰清水、广东省阳江、广东省湛江市、海南省儋州兰洋、海南省三亚南田。

矿产资源勘查

(一) 矿产资源勘查的概念及意义

矿产资源勘查(Prospecting or Exploration for Mineral Resources)，概括地讲，是指从区域地质调查到矿床预查、普查、详查及勘探乃至矿山生产的全部地质勘查工作。

根据 1987 年 3 月 31 日全国矿产储量委员会、国家计委、国家经委联合发布的《矿产勘查工作阶段划分的暂行规定》，矿产勘查工作，划分为普查、详查、勘探三个阶段。

普查阶段之前，为区域地质调查工作，勘探阶段之后，为矿山开发地质工作。

(二) 矿产资源普查

1. 矿产资源普查的目的任务

普查是适应国民经济开展对矿产资源的需要而进行的地质调查研究工作，它是矿产勘查工作的起始阶段。其目的任务是根据已有的地质矿产资料和找矿信息，以一种或几种矿产为普查对象，运用有效技术方法，在选定的普查区内，大致查明成矿地质背景，寻找、发现与评价各类物探异常、化探异常、矿化点和矿点，对有望的矿产地查明是否有进一步工作价值的矿床或矿体(层)，提交普查报告，为详查工作提供依据。

2. 矿产资源普查的根本要求

矿产资源普查的根本要求那么：

(1) 普查工作应在区域地质调查或成矿预测成果基础上进行。

(2) 坚持区域展开、重点突破、由点到面、点面结合的工作方法，加强综合研究，不断提高区域地质、矿产地质研究程度，提高找矿效果。

(3) 坚持综合找矿、综合评价，重视共生矿、伴生矿的研究，注意新类型矿的寻找，扩大找矿领域。

(4) 为适应找矿难度不断加大和逐步转向以寻找隐伏矿、难识别矿的新特点，必须注意吸收国内外新理论、新技术、新方法；采用技术方法最正确组合，提取综合找矿信息；坚持找矿手段为找矿目的效劳，以获得最正确的找矿效果和经济效益。

(5) 普查工作的专业技术方法及其质量要求，应按国家的有关技术标准执行，尚无国家标准时可按有关部委现行的标准、规程和规定执行，保证各项工作质量，取全取准各项技术参数，满足矿产普查评价的需要。

矿产资源普查的工作程度：

(1) 大致查明普查区内的地质、构造情况，矿点、矿化点、各类异常的含矿性以及矿产分布规律和成矿远景。

(2) 对矿体（层）的形状、产状和分布情况、矿石品位、物质成分、结构构造、自然类型等的控制和研究程度，应到达探求 D+E 级（煤那么为 C+D 级）储量的要求。

(3) 对矿产的加工选冶性能进行比照和研究，做出是否可能作为工业原料的评价。

(4) 大致了解矿床水文地质、工程地质和其他开采技术条件。

(5) 对矿床进行概略的技术经济评价。

具体普查工作要严格按照国家标准执行：

中华人民共和国国家标准 GB / T 13687—92：《固体矿产普查总那么》；国家技术监督局；1993-05-01 实施；

《**固体矿产普查总那么**》：主题内容与适用范围；普查目的任务；普查根本准那么；普查工作程序；普查工作程度；普查工作部署和技术要求；

（三）矿产资源详查

1. 矿产资源详查的目的任务

详查的目的和任务是对经过普查阶段工作证实具有进一步工作价值的矿床，做出是否具有工业价值的评价，提交详查报告，一般探求 C + D 级储量，其中 C 级储量，一般金属矿 10%—20%，非金属矿 20%—50%，为是否进行勘探阶段工作提供依据，并可提供矿山总体规划和作矿山工程建议书使用。

2. 矿产资源详查的根本要求

(1) 根本查明详查区内地质、构造情况；

(2) 对矿体（矿层）的形状、产状和空间位置，矿石的品位、物质成分、结构构造、工业类型和品级等的控制和研究程度，到达探求相应储量级别的要求；

(3) 对矿产的加工选冶性能进行比照和研究，做出是否有工业价值的评价；

(4) 根本查明矿床水文地质、工程地质和其他开采技术条件；

(5) 对矿床进行初步的技术经济评价[注解]。

[注解]：矿产勘查阶段矿床技术经济评价的内容要求另有规定。

（四）矿产资源勘探

1. 矿产资源勘探的目的任务

矿产资源勘探目的和任务是对经过详查阶段工作证实具有工业价值，并准备在近期开采利用的矿床进行勘探，按全国矿产储量委员会制定的有关标准探求各级储量，提交勘探报告，作为矿山建设可行性研究和设计的依据。

2. 矿产资源勘探的根本要求

(1) 详查探明勘探区内的地质、构造情况；

(2) 对矿体（层）的形状、产状和空间位置，矿石的品位结构构造和工业类型、品级的种类及其比例等的控制和研究程度，到达探求相应储量级别和矿山建设设计的要求；

(3) 对矿产加工选冶性能进行研究，做出是否具有可供工业建设设计的评价；

(4) 详细探明水文地质、工程地质和其他开采技术条件；

(5) 对矿床进行详细的技术经济评价。

具体勘探工作要严格按照国家标准执行：

《**金属矿床地质勘探标准总那么**》，国家地质总局，一九七七年六月

而就单一矿种严格按照相应标准执行：

《**岩金（银/锡/钨/锰/铜/铅）矿普查标准**》

3. 矿产资源勘查的根本程序

(一) 勘查工程确实立与论证 (立项论证)

根据国民经济和社会开展的需要和《全国矿产资源规划》等要求，为培育探矿权及采矿权市场、鼓励加快国家战略性矿产资源勘查(普查或详查)和扶持国外矿产资源风险勘查等重要地质勘查工程，国土资源部向工程主管单位发布年度勘查工程立项指南，明确年度立项申报的具体要求。

工程主管单位按照勘查工程年度立项指南及要求，组织工程承担单位的立项申报工作。

具备申报条件的工程承担单位根据勘查工程立项指南及要求，按照工程主管单位的布置，提出工程立项申请书。

但凡申请地质勘查工程的地质勘查单位必须具有相应的地质及矿产资源勘查资质。

2005年12月，四川省国土资源厅正式向我校颁发了《地质勘查资质证书》。在区域地质调查、水文地质、工程地质、环境地质调查、固体矿产勘查、地球物理勘查、地球化学勘查、遥感地质勘查、岩矿鉴定与岩矿测试等7个业务范围学校具有甲级资质，液态矿产勘查具有乙级资质。

立项申请书的主要内容包括：立项依据、目标任务、施工方案、预期成果及资源量储量、主要实物工作量、经费概算、组织管理、工作范围及经纬度坐标、矿权登记、勘查单位资质情况及探矿权登记机关的相关证明等材料。

境外矿产资源勘查工程立项申请书还应包括：目标国政治、经济、法律等矿业投资环境研究报告，目标国合作方资信程度报告，我驻目标国外交机构意见等内容。

工程主管单位对工程承担单位申报的工程组织专家进行初审、排序后进行立项申报。

各省(区、市)所属的工程承担单位申报的工程，由各省(区、市)国土资源厅(局)和财政厅(局)联合向国土资源部和财政部提出申请。

中央部门(总公司)所属的工程承担单位申报的工程，经工程所在省(区、市)国土资源主管部门签署意见后，由主管单位向国土资源部和财政部提出申请。

工程主管单位向国土资源部申报立项时，需在规定的时间内提供如下材料：

(一)工程主管单位申报文件，主要内容包括：工程名称、起止年份、年度实物工作量及经费、预期成果、工程承担单位及参加单位等；

(二)工程的立项申请书及相应的电子文档资料；

(三)工程主管单位对工程立项申请书的初审意见书和工程勘查登记证书(复印件)；

(四)其他规定的材料。

国土资源部组织专家对各主管单位申报的勘查工程进行技术论证、概算和探矿权审查，编制矿产资源补偿费矿产资源勘查工程方案(草案)，在指定媒体上公示30天，并据此提出预算安排建议报财政部，待财政部批复预算后，国土资源部下达勘查工程方案给各工程主管单位组织实施。

工程主管单位根据国土资源部下发的勘查工程方案，向工程承担单位下达勘查工程任务书，组织工程承担单位编写设计。

(二) 勘查设计的编制与审批(设计编审)

勘查工程设计按照国家和行业有关技术标准和标准的要求编写。主要内容包括：地质工作程度、地质背景及成矿特征、工作部署、工作方法、实物工作量、经费预算、预期成果、保证措施及相关附图等内容。工程主管单位负责组织专家按照有关标准及要求对工程设计进行审查。

工程承担单位应根据工程主管单位审查意见对设计进行修改。

工程主管单位对修改后的工程设计书行文批准。

工程设计书中对于国土资源部下发的工程方案任务指标有重要调整的，承担单位应事先逐级上报至国土资源部和财政部批准。

工程主管单位完成年度设计审批工作后，应向国土资源部编报设计审查总结，并将修改后的工程设计书、设计审查批复及专家评审意见书报送国土资源部备案。

工程承担单位按照工程主管单位批复的勘查工程设计和有关技术标准，开展工程施工，建立完善的内部质量监控制度，确保工程的工作质量。

工程主管单位对工程中间成果(或年度成果)实行阶段考评制度。年度野外工作结束时，工程承担单位应向工程主管单位提交勘查工程中间成果报告，工程主管单位组织专家对勘查工程中间成果进行考评。

(三) 勘查报告的编制与审批(报告编审)

勘查工程按方案完成或者因阶段考评而终止，工程承担单位必须按照有关要求编写勘查工程成果报告或结题总结。

工程承担单位应比照探矿权价款评估方法，对勘查工程成果报告进行勘查工程投资效益评估。

工程主管单位组织专家对勘查工程成果报告及工程投资效益评估报告进行审查。

工程承担单位根据工程主管单位审查意见，在规定的时间内对成果报告和投资效益评估报告进行修改。

勘查工程提交的资源储量按照有关规定审查。

最终成果报告或结题总结及投资效益评估报告由工程主管单位上报国土资源部。

国土资源部对勘查工程成果报告组织最终核收，对工程完成的主要实物工作量和提交的资源量储量，按照工程方案任务要求进行最终考核。考核结果在媒体上公告。

工程经费的支出要严格按照批复的预算及有关财经制度的规定执行，并按照《地质勘查单位财务制度》及有关会计制度的规定进行核算。工程完成后应进行工程竣工决算，根据需要对重要工程进行审计。

工程承担单位对勘查工程形成的地质资料，除按国家有关规定汇交外，其成果地质资料还须同时报送工程主管单位和国土资源部。所报资料均应附数字化处理形成的光(磁)盘介质资料。

矿产综合利用根本方法及原理

内容：

选矿（预处理、重选、浮选、磁选、电选）

化学处理与加工（热加工、湿法加工、固液别离、净化、金属提取）

根底理论：热力学、动力学

技术方法：别离富集（选矿、浸矿、别离）

矿种：固体、液体

（一）生产一般过程

（1）矿石破碎和粉碎

粒度取决于工序的工艺要求

破碎机种类：

压力为主：颚式、圆锥、双辊

冲击力为主：锤式、还击式

剪切力为主：粉碎机、轮碾机、滚磨机、球磨机

按进料可分为：粗碎、中碎、细碎、粗磨、细磨

为节省动力，矿石一般分几级破碎，各种机器配合使用

（2）筛分和分级（固体颗粒按大小分选的方法）

筛分法（适合实验室或小规模）：通过一粒孔径筛子。筛子规格称目（网）

分级：固体物料在流体中，依沉降速度不同而按粒度大小分类的方法

水力法：适 1—3mm 颗粒 设备类似旋风别离器

空气法（大规模连续化生产）：适 >0.5mm 颗粒

破碎、筛分、磨矿、分级

（3）精选

目的：将原料中无法利用的矿物（脉石）选出，提高品位。

手选：按矿石外表特征人工选矿

重力选：比重差异，可在水、有机溶剂、方铅矿等悬浮液中进行。

磁选：利用磁性大小选

浮选：泡沫浮游选矿，利用矿石中组分被水润湿程度差异来选矿

摩擦选：矿物运动时摩擦力的差异而选别

放射选：利用矿物放射性强弱差异，变为电信号控制执行机构

光电选：利用光电效应

电力选：利用矿物导电性强弱选择

重选

分选原理：根据矿物密度不同，在介质(水、空气或密度大于水的悬浮液)中借助流体浮力、动力或其他机械力的推动而松散，在重力或离心力及黏滞阻力作用下，使不同密度（粒度）的矿粒发生分层转移，从而到达有用矿物和脉石的别离。

判断矿石重选难易程度准那么：

根据 E 值可将矿石的重选难易程度分为五级

E 值					
难易度	极容易	容易	中等	困难	极困难
(在介质中)	锡石/石英 E	闪锌矿/石英 E	蔷薇辉/石英 E	萤石/石英 E	白云石/石英 E

矿石组成矿物的差异性，是决定分选效果的主要因素。对重力选矿来说，矿石的分选主要决定欲分选矿物的密度差和入选颗粒的粒度大小，而分选粒度通常决定于欲分选矿物的嵌布粒度。因此，研究矿石重选可分选性的主要任务是查明矿石中各组成矿物的密度大小和欲分选矿物的嵌布粒度特征。

重选是处理粗粒、中粒和细粒（大致界限为大于 25mm、25-2mm、2-0.1mm）矿石分选的有效方法之一。重选法根据作用原理不同，可分为水力或风力分级选矿、跳汰选矿、摇床选矿、溜槽选矿及重介质选矿。

名称	作用原理阐述	用途简述
洗矿	利用机械力及水流冲力，使粘土质分散后，矿粒按沉降速度（或粘度）分成不同的级别	作为选矿的辅助作业，一般矿石含泥（-200 目）大于 10%时，常需要洗矿
水力分级	利用匀速水流运动，使矿粒按沉降速度（或粒度）分成不同的级别	1) 选矿前的准备作业； 2) 用于控制磨矿产品粒度； 3) 用于脱泥、脱水
跳汰选矿	利用垂直脉动介质流，使矿粒群松散。密集并按密度分层，从而到达分选	是主要的重选方法之一，一般用作较粗粒级矿物的选别，给矿粒度上限较大，在处理金属矿石时，一般常小于 20 毫米
摇床选矿	利用床面往复运动的惯性力及斜水流的冲力，使不同密度的矿物别离	
溜槽选矿	根据矿粒在斜面水流运动的规律为根底，使不同密度的矿物到达别离	是一种比拟简单的重选方法，矿砂溜槽多用于金、铂、锡砂矿的选别，矿泥溜槽钨锡等矿石的粗选作业
重介质选矿	是在一种密度大于 1 的液体或悬浮液中，使矿粒按密度分选的一种选矿方法	一般用于选别前除去大量脉石以提高处理量

重介质选矿
原理

：在密度大于水的介质中，使矿粒群按密度差异分选的一种选矿方法。它的根本原理是阿基米德原理。矿物在重介质（密度介于待分选的重矿物与轻矿物之间）中、重矿物沉降下来，而轻矿物上浮到介质中，而后分别排出，得到轻、重不同的两种产物。这种选矿方法主要取决于密度，而矿石的粒度和形状影响小。所以分选精确度比拟高。入选矿石的粒度范围很宽，从 50-100mm 到 2-3mm。

重介质选矿种类：（分重液和重悬浮液两类）

重液（均质液体）：由高密度的无机盐类的水溶液和高密度的有机液体。如三溴甲烷(CHBr₃)、四溴甲烷(C₂H₂Br₄)等与有机溶剂组成的液体，密度可达 2.9-3.0。碘化钾(KI)、碘化汞(HgI₂)水溶液，密度达 3.17-3.2。重液一般很贵，且因有毒、密度大等，不利于选别产物别离。

μm。常用悬浮质物料有黄铁矿、磁铁矿、方铅矿、硅铁、重晶石及刚玉等。由于来源广、价格廉价，无腐蚀性，并易于回收，工业上广泛使用。

浮选：矿物悬浮在水中时，鼓入空气，不易润湿随气泡带至液面；易润湿，沉底。

磁选：是根据各种矿物磁性的差异进行分选的一种方法。多用来分选黑色金属、有色金属、稀有金属及其它工业原料。其中以分选铁矿石为主。当矿物颗粒通过磁选机磁场时，由于矿粒的磁性不同，在磁场的作用下，磁性矿粒受磁力的吸引，附着在磁选机的圆筒上，并随圆筒一起被带到一定高度后，被冲洗水从筒上洗落，从而使磁性矿粒与非磁性矿粒分开。

根据矿物的磁性大小不同，磁选中将矿物分成强磁性矿物如磁铁矿、磁黄铁矿等，弱磁性矿物如赤铁矿、褐铁矿、钛铁矿、硬锰矿、软锰矿、菱铁矿、水铝矿、硬铝矿及黑云母等。非磁性矿物如方解石、石英、长石、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等。对于弱磁性和非磁性铁矿物，预先可经过磁化焙烧，用弱磁场磁选机处理。

电选：是根据各种矿物具有不同的电学性质，在矿物经过电场时，利用作用在这些矿物上的电力以及机械力的差异来分选的一种选矿方法。

电选的内容很广泛，包括电选、电分级、摩擦带电分选、介电分选、高梯度电选、电除尘等。

电选是粗精矿精选实现矿产资源综合回收的重要手段之一，在分选有色和稀有金属矿(钨矿、锡矿、铋矿、锆英石、金红石、钛铁矿等)，黑色金属矿(铁矿、锰矿、铬矿)及非金属矿(金刚石、石墨、石棉、陶瓷玻璃原料等)得到了应用。特别是对于重选、磁选难于别离的白钨矿与锡石、铌钽矿与石英、煤与黄铁矿、铁矿石与脉石采用电选法处理可以有效别离。电选也用于矿石或原料的分级和除尘。

（4）热化学加工

焙烧：〔氧化、复原、硫酸化、氯化〕

煅烧：高温分解→CO₂+H₂O

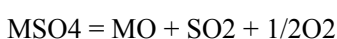
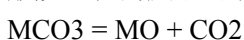
烧结：矿石与石灰，纯碱，Na₂SO₄ 混合加热至半熔融状

熔融：炉料熔融。温度更高。

强化途径：提高温度；增加破碎度；提高物料中反响物浓度

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成一种组成更简单的化合物或发生晶形转变。煅烧作用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。

煅烧过程的反响可表示为：



煅烧过程的主要**影响因素**：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 2-9 和图 2-10 所示：从图中曲线可知，当气相中 p_{CO_2} 分压相同时，菱铁矿较易焙烧，方解石最稳定。在大气中(p_{mp})，最稳定氧化物是磁铁矿，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。

化合物的热分解一般是可逆的，湿度升高时化合物分解，温度降低时分解产物又重新化合。由于各种化合物(如碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硫化物、含氧盐等)的热稳定度不同，因此控制煅烧温度和气相组

成可选择性地改变某些化合物的组成或发生晶形转变，然后再用相应方法处理，到达除杂质和使有用组别离富集的目的。

由于各种化合物(如碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硫化物、合氧酸盐等)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到达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,氧化钙可用消化法别离,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,最适宜的燃烧温度为 600-1000℃,此条件下锰矿物转变为稳定的黑锰矿。

此外,在 1000℃左右的温度条件下,可使 α-锂辉石(不与硫酸反响)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别离出细级别的 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。

(5) 湿法加工: 包括: 溶解〔大局部物料溶于溶剂,残渣很少〕,浸取〔残渣量较大,可溶组分从其中提出〕:

- 1、**IT↑**: a.溶解、浸取速度↑〔扩散速度↑,溶液粘度↓〕; b.盐类溶解度↑,推动力↑;
- 2、**溶剂中浓度**: 浓度↓,推动力↑;但浓度低,蒸发浓缩耗热↑;
- 3、**粒度**: 粒度↓,外表积↑,速度↑;但粒度太细,液体循环流动受到阻碍,并使后继固液别离困难;
- 4、**固体孔隙率**: 孔隙率↑,速度↑;烧结时应防止矿石熔融成坚实硬块;
- 5、**加速搅拌**: 速度↑。

湿法浸出: 浸出是用化学试剂〔水或酸、碱、盐等水溶液或有机试剂〕将矿石、精矿和其它含金属的物料中的有价金属转化为可溶性化合物,并选择性地溶解而进入溶液,使之与杂质组分或脉石组分的别离,最终到达回收有价金属的目的。根据矿物原料的特性、矿物原料可预先焙烧而后浸出或直接进行浸出。
浸出过程目的:

- (1)把矿石、精矿或冶金产物中要提取的有价金属选择性地溶解于水溶液中;
- (2)把矿石、精矿中的有害组分选择性地溶解除去,如用盐酸除去钨精矿中的方解石和磷灰石。

衡量浸出效果指标: 有用金属浸出率和试剂消耗量、浸出的选择性〔即有用金属与杂质的浸出比值和能量消耗〕

(二) 浸出过程的理论根底

热力学: 研究平衡关系、探讨反响条件、方向、限度〔电位-pH 图〕

动力学: 研究溶解历程、控制步骤、反响级数、活化能动力学方程

1.热力学根底

(1) 溶液根底知识

浓度表示方法: C_m (mol/L); m_B (mol/Kg); X_B (mol/mol)

活度、活度系数

活度: 实际溶液中各组分间相互作用对某些性质产生影响,用活度系数校正影响程度:

$a = x \cdot r$ 是 T、P 和浓度的函数

活度与化学势关系:

理想溶液 $r=1$; 非理想溶液 $r>1$, 或 $r<1$

电介质溶液中,无法测得单独正、负离子浓度,只能测得其平均活度:

稀溶液活度系数可用德拜休克耳公式计算:

高浓度电介质可用 Pizer 方程或 HW 公式计算:

溶解度: $\Delta G^\phi = -RT \ln K_{sp}^\phi = \Delta H_{\text{溶解}}^\phi - T\Delta S_{\text{溶解}}^\phi$

盐类:

难溶盐 $r \geq 1$

影响因素: $K_{sp}^\phi = e^{\frac{-\Delta G^\phi}{RT}} = a_+^{r_+} a_-^{r_-} = x_+^{r_+} x_-^{r_-} r_+^{r_+} r_-^{r_-}$

溶度积: 参加相同离子〔少量〕,存在同离子效应。KSP ↓

参加电介质,离子强度↑, $r \downarrow$. KSP ↑ (盐效应)

T:吸热过程 KSP ↑; 放热过程 KSP ↓

固体颗粒:

$$\lg \frac{C_r}{C} = \frac{2\sigma Mr}{2.303RTdr}$$

P 影响很小

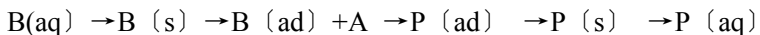
2.动力学根底

唯象原理: 不考虑固相颗粒内部结构、形态大小, 也不考虑时间对 r 的影响, 利用实验数据得到宏观反响动力学模型。

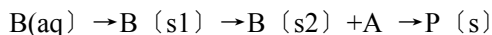
(1) 传递过程: 扩散——费克定律; 吸附; 外表反响;

(2) 浸出过程类型:

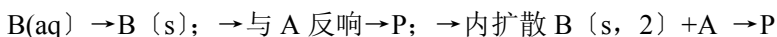
生成物溶于水, 固体逐渐减小至消失—未反响核收缩:



生成物固态附着于核上:



固态反响物分散在脉石中:



(3) 动力学解决问题

反响历程: 过程组成、控制过程、反响级数、反响活化能、反响速率方程;

(4) 扩散过程原理

Δc : 一级过程; δ : 充分搅拌 0.001cm, 无搅拌 0.05cm;

D: 随 T 而变, 与 T 呈线性关系

T 与化学反响速率常数呈指数关系

(5) 控制步骤判断依据

反响类别	控制类型	活化能	搅拌	温度系数	动力学方程
	边界层扩散	<13KJ/mol	明显	<	
	化学反响	>13KJ/mol	无	2~4	
水溶生成物	混合	介于二者	无		

(6) 动力学方程

液膜扩散 $\frac{dn}{dt} = -\frac{4\pi r_0^2 D_s (c - c_s')}{\sigma \delta}$

固膜扩散

界面反响 三式相等, 联立求

得

代入上式, 假设 c 为常数, 积分后得

当》和边界层扩散

当》和固体产物层

当》和化学反响控制

(7) 浸出试剂

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		
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、锰硫化物，磁黄铁矿		酸性脉石	
稀硫酸+氧化剂	有色金属硫化矿、品质铀矿、沥青铀矿、含砷硫化矿			
盐酸	氧化铋、辉铋矿、磷灰石、白钨矿、氟碳铈矿、复稀金矿、辉铋矿、磁铁矿、白铅矿			
热浓硫酸	独居石、易解石、褐钨铋矿、钇易解石、复稀金矿、黑稀金矿、氟碳铈矿、硅铍钇矿			
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			
王水	金、银、铂族金属			
氢氟酸	钽铌矿物、磁黄铁矿、软锰矿、钍石、烧绿石、霓石、磷灰石、云母、石英、长石			
亚硫酸	软锰矿、硬锰矿			
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			
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	有色金属硫化物、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、锰、铀矿等			
水浸	水溶性硫酸铜、硫酸化焙烧产物、钠盐烧结矿等			

硫酸铵等盐溶液	吸附型稀土矿	
---------	--------	--

(三) 浸出方法

1、搅拌浸出

搅拌浸出过程参数有矿石磨矿粒度、浸出剂的用量和耗量(包括氧化剂)、液固比、温度以及时间。搅拌是为了防止矿粒下沉，调匀浓度或温度，保证固液(有时有气相)相间更好的相互接触，减小液膜扩散层的厚度，从而加快浸出速率。这种浸出方法，因设备简单相操作方便，而常被采用，所以又称“**常规浸出**”。

以浸出剂划分的常压搅拌浸出有：酸法、碱法、盐法及其它溶剂浸出等。对金属单质、氧化物和硫化物等矿物大多可用常压搅拌浸出。

2、压热浸出

压热浸出是在加热加压条件下的浸出，是一种强化浸出，可提高浸出速率。纯水沸点为 100℃，加压可以提高沸点温度，在有气体或有其它挥发性物质参加反应时，要提高它们在水溶液中的溶解度，以增加反应速率，就必须增加压力。

工业上采用压热浸出方法回收的金属有铝、钨、铀、钼、钒、铜、镍、锌、钴、锰和金等。

压热浸出可分为无氧参加和有氧参加两大类：

1) 压热无氧浸出

压热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而增加被浸目的组分在浸出溶剂中的溶解度，从而加速浸出过程的方法。如铝土矿的热压碱浸、钨矿物的原料的热压碱浸、钾钒铀矿的碱浸。

2) 压热氧化浸出

①压热氧化酸浸

②压热氧化氨浸

3、堆浸

堆浸法是指浸出剂借重力自上而下或借压力自下而上，或水平方式渗滤流过固定矿石层，在其渗滤过程中，有选择的溶解和浸出矿石或废石堆中的有用成分，使之转入产品溶液（称浸出富液）中，以便进一步提取或回收的一种方法。

堆浸法的**适用范围**是：

·t-1 以上的贫金矿石（或废石）、含铀 0.05%以上的贫铀矿石（或废石），可以采用堆浸法处理。

(2) 边界品位以上但氧化程度较深的难处理矿石。

(3) 化学成分复杂，并含有有害伴生矿物的低品位金属矿和非金属矿。

(4) 被遗弃在地下，暂时无法开采的采空区矿柱、充填区或崩落区的残矿、露天矿坑底或边坡下的分枝矿段及其它孤立的小矿体。

(5) 金属含量仍有利用价值的选厂尾矿、冶炼加工过程中的残渣与其它废料。

按浸出地点和方式的不同，堆浸可分为露天堆浸和地下堆浸两类，前者用于处理已采至地面的低品位矿石、废石和其它废料；后者用于处理地下残留矿石或矿体，如果这些矿体或矿柱未采动，为提高堆浸效果，需预先进行松动爆破。

(1) 地表堆浸

将溶浸液喷淋在破碎而又有孔隙的废石（围岩废石与低品位矿石的混合物）或矿石堆上，溶浸液在往下渗滤的过程中，有选择性溶解和浸出其中的有用成份，然后从浸出堆底部流出并聚集起来的浸出液中提取并回收金属的方法。为有效地利用浸出剂，可将收集得到的浸出液可能有时要适当加些浸出剂)进行循环喷淋，直至一定时间。该法多用于处理低品位矿、贫矿和小矿。

用该法处理粘土化矿石(小于 100 目)时要求造粒，以改善渗滤性能，粘结剂一般为水泥、石灰或硅酸钠。该法的优点是投资少，建设用期短，省去矿石运输费、磨矿费和固液别离费等，因而生产本钱比拟低，还能扩大矿石资源。地表堆浸提取的铀、铜和金等的数量相当可观。

堆浸工艺过程

1) 破碎矿石(废石)堆的设置

① 地表堆浸矿石的粒度要求:被浸矿石的粒度对金属的浸出率及浸出周期的影响很大,一般来说矿石粒度越小,金属的浸出速度越快。例如,用粒级 25-50mm 的与-5mm 的金属矿石浸出 12d,其浸出率分别为 29.575 和 97.88%。但矿石粒度又不宜太细,否那么将影响溶浸液的渗透速度。国内堆浸金矿石的粒度一般控制在-50mm 以内,并要求粉矿不超过 20%,国外许多堆浸矿石的粒度控制在-19mm,浸出效果良好。

② 堆场选择与处理:矿石堆场应尽量选择靠近矿山、靠近水源、地基稳固、有适合的自然坡度、供电与交通便利,且有尾矿库的地方。堆场选好后,先将堆场地面进行清理,再在其外表铺设浸垫,防止浸出液的流失。浸垫的材料有热轧沥青、粘土、混凝土、PVC 薄板等。在堆场的渗液方向的下方要设置集液沟,集液池,在堆场的周边需修筑防护堤,在堤外挖掘排水、排洪沟。

③ 矿石筑堆:矿堆高度对浸出周期及浸垫面积的利用率有直接的影响,高度大,浸出周期长,浸垫面积利用率得到提高。但从提高浸出效率、缩短浸出周期、保证矿堆有较好的渗透性来综合考虑,矿堆高度以 2-4m 为宜。

2) 浸出作业控制

① 配制溶浸液:根据浸出元素的不同,配制适宜的溶浸液,如堆浸提金普遍采用氰化物。

② 矿堆布液:矿堆布液方法有喷淋法、垂直管法及灌溉法。前者主要适合于矿石堆浸,后两者主要适合于废石堆浸法。喷淋法是指用多孔出流管、金属或塑料喷头等各种不同的喷淋方式,将溶浸液喷到矿堆外表的方法;灌溉法是在废石堆外表挖掘沟、槽、池,然后用灌溉的方法将溶浸液灌入其中;垂直管法适合高废石堆布液,其作法是废石堆内根据一定的网络距离,插入多孔出流管,将溶浸液注入管内,并分散注入废石堆的内部。

③ 浸出过程控制:浸出过程控制的主要因素包括温度、酸碱度、杂质矿物等。

3) 浸出液处理与金属回收

浸出液中含有需要提取的有用元素,可采取适当的方法将其中的有用元素置换出来。

(2) 地下堆浸(原地浸出)

地浸是矿石不离开其地质部位而进行的浸出。溶浸液从注入孔进入。浸出液经过矿床后由抽出孔抽出。像松散砂岩矿这一类矿石可不经碎裂而进行浸出,其它类型矿那么应考虑先进行适当的碎裂后再浸出。原地浸出法主要包括地下就地破碎浸出和地下原地钻孔浸出。

1) 地下就地破碎浸出

地下就地破碎浸出法开采金属矿床,是利用爆破法就地将矿体中的矿石破碎到预定的合理块度,使之就地产生微细裂隙发育、块度均匀、级配合理、渗透性能良好的矿堆,然后从矿堆上部布洒溶浸液,有选择性地浸出矿石中的有价金属,浸出的溶液收集后转输地面加工回收金属,浸后尾矿留采场就地封存处置。

溶浸矿山比常规矿山基建投资少,建设周期短,生产本钱低,有利于实现矿山机械化与自动化,有利于矿区环境保护,因此,该法很有应用开展前景,目前在海外已得到广泛应用,我国也在铀、铜等金属矿床试验研究或推广应用,取得了良好效果。

2) 原地钻孔溶浸采矿方法

其特征是矿石处于天然赋存状态下,未经任何位移,通过钻孔工程往矿层注入溶浸液,使之与非均质矿石中的有用成份接触,进行化学反响。反响生成的可溶性化合物通过扩散和对流作用离开化学反响区,进入沿矿层渗透的液流,聚集成含有一定浓度的有用成份的浸出液(母液),并向一定方向运动,再经抽液钻孔将其抽至地面水冶车间加工处理,提取浸出金属;

地下原地钻孔溶浸采矿方法适用条件苛刻,一般要求同时满足:

① 矿体具有天然渗透性能,产状平缓,连续稳定,并具有一定的规模;

② 矿体赋存于含水层中,且矿层厚度与含水层厚度之比不小于 1:10,其底板或顶、底板围岩不透水或顶、底板围岩的渗透性能大大低于矿体的渗透性能。在溶浸矿物范围之内应无导水断层、地下溶洞、暗河等;

③ 目的金属矿物易溶于溶浸药剂而围岩矿物不能溶于溶浸药剂,例如:氧化铜矿石与次生六价铀易溶于稀硫酸,而其围岩矿物石英、硅酸盐矿物不溶于稀硫酸,该两种矿物那么有利于浸出。

由于适用条件苛刻，目前国内外仅在疏松砂岩铀矿床应用地下原地钻孔法开采。这种疏松砂岩铀矿床通常赋存于中生代各种地质背景的自流盆地的层间含水层中。含矿岩性为砂岩，矿石结构疏松。且次生六价铀较易被酸、硷浸出，适合地下原地钻孔浸出法开采

地浸的优点

基建投资省，建设时间短，生产本钱低，省去开采运输费。地浸虽然将采矿作业、矿石贮运、破碎、浸出、固液别离和尾矿处理结合为一，但地浸的工艺条件比拟复杂。地浸的技术要求条件高，首先，要有适宜的矿床地质条件，即矿体必须具有一定的渗透性，矿体的大小、厚薄、矿石品位和组成等要适宜。地浸对所打钻孔担负着开拓及开采的作用，是一项关键性工程、钻孔要控制溶浸液的运动方向，监控产品溶液的数量和质量，测试工艺参数和防止溶浸液的流失。钻孔必须能承受一定的压力，有较大的注液和抽液能力，并保证溶进液在不同地段以不同数量均匀分布。溶浸液的配制及使用也是很重要的。溶浸液除了具有高选择性及高浸能力外，还需不堵塞矿层，对设备无严重腐蚀，价格便宜。

(四) 净化

常用的净化方法有：离子沉淀法〔包括水解沉淀、氧化沉淀、硫化物沉淀〕；置换；溶剂萃取；离子交换；吸附；结晶；水解沉淀。

根据金属氢氧化物沉淀的 pH 值或氢氧化物的溶度积不同来别离金属

金属离子水解沉淀的 pH 及计算： $M^{n+} + nOH^{-} = M(OH)_n$

其标准自由能变化为：

各种金属形成氢氧化物的规律：

①当氢氧化物从含有几种阳离子价相同的多元盐溶液中沉淀时，首先开始析出的是其 pH 最小，溶解度最小的氢氧化物。

②在金属相同但其离子价态不同的体系中，高价阳离子总是比低价阳离子在更小 pH 的溶液中形成氢氧化物。

③氢氧化物的形成 pH 值与被沉淀金属离子的浓度有关，并随着金属离子浓度的减小而增大。通过控制溶液一定的 pH 值，可以使溶液中某些金属离子分别沉淀析出，从而到达金属别离的目的。

④随着温度的升高，多种金属氧化物的形成 pH 都降低。

在阳离子相同的情况下改变阴离子，将会对碱式盐的成分，并进而对形成碱式盐的 pH 值发生影响。三价金属的碱式盐与二价同一金属的碱式盐相比拟，可以在更低的 pH 下沉淀。因此，为了使金属呈难溶化合物状态沉淀，可将低价金属氧化成为更高价态。

氧化水解沉淀

根据金属离子氧化电位及氢氧化物沉淀的 pH 值不同来别离金属：

当离子的活度相同及氧化水解的其他条件都相同时，氧化水解的次序是 Fe²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺，即 Fe²⁺最易被氧化水解。

常用的氧化剂有 O₃、H₂O₂、MnO₄⁻、ClO⁻、HNO₃、ClO₃⁻、Cl₂、MnO₂、O₂

氧化电位顺序：O₃>H₂O₂>MnO₄⁻>ClO⁻>HNO₃>ClO₃⁻>Cl₂>MnO₂>O₂。而且除 Cl₂ 外其余氧化剂电位都随溶液的 pH 而变化。

由于 H₂O₂、KMnO₄、NaClO₃ 的市场价格较昂贵，因此在实际工业应用中，镍钴湿法冶金广泛使用的是 Cl₂、NaClO，而在锌铜湿法冶金中较多使用 MnO₂ 和空气。

硫化沉淀

根据金属离子硫化物沉淀的 K_{sp} 值不同别离金属

常用的硫化剂：Na₂S、H₂S、NaHS 和 Na₂S₂O₃ 等。

如果采用 Na₂S、H₂S 作硫化剂，pH 将分别升高和降低，必须加酸、碱调整溶液 pH 以满足工艺要求。现代湿法冶金常采用高温高压进行硫化沉淀。

在湿法冶金中，硫化沉淀法主要应用于从稀溶液中制备镍钴精矿和镍钴溶液中除去杂质。

置换沉淀：用一种金属取代另一种金属

金属分为三类：第一类金属包括 Ag、Cu、As、Sb、Bi，它们的电位是 φ₀₃>φ₀₁>0，即在任何情况下都将比氢优先析出，这类杂质是很容易被除掉的。

第二类金属包括 Tl、Pb、Ni、Co、Cd，它们的电位是 $\phi_{03} > 0 > \phi_{01}$ ，这类杂质有在较高的 pH 条件下才能比氢优先析出。第三类金属包括 Fe、Sn、In、Zn、Cr、Mn，它们的电位是 $0 > \phi_{03} > \phi_{01}$ ，即在任 pH 条件下，氢将优先析出。

溶剂萃取

1、分配常数 K

在一定的温度条件下，溶剂萃取体系到达平衡时，溶质在两种互不混溶的溶剂中的浓度比

2、分配比 D

到达萃取平衡时，被萃取物在两相中总浓度的比值 D 被称为分配比。如果要求被萃取物绝大局部进入有机相， D 值那么应大于 10。

分配比并不是一个常数，随萃取条件不同而变化。被萃取物的初始浓度、水相的酸度、萃取剂浓度、稀释剂性质、掩蔽剂、盐析剂以及温度等对分配比均有影响。

3、萃取百分率

分配比表示的是被萃取物在一定条件下进入有机相的程度。在实际工作中为了衡量萃取的完全程度，常用萃取率表示。

4、别离系数（别离因子或别离因数）

说明两种元素的别离效果的数据，用 β 表示。它等于同一萃取体系中相同萃取条件下两种元素分配比比值。

别离系数 β 反映了 A 和 B 两种元素从水相转移至有机相的难易程度。显然，易被萃取元素的分配比与不易被萃取元素约分配比相差越大，即 β 值越大，两种元素别离的可能性也越大，别离效果也越好。如果 D_A 与 D_B 相近， β 值接近 1，那么表示该两种元素不能或难以萃取别离。

通常以一种元素的萃取率 $E > 99\%$ ，另一种元素的萃取率 $E < 0.01\%$ 的情况视为可以相互定量别离。因此，别离系数 β 必须等于或大于 104。为此常常需要选择适宜的萃取体系或改变萃取条件到达定量别离的目的。

萃取体系分类

1、螯合物萃取体系

螯合物是一种金属离子与多价配位体形成的具有环状结构的配合物，难溶于水而易溶于有机溶剂。螯合物萃取就是利用金属螯合物这一特性进行别离的。例如，在 pH9.0 氨性溶液中， Cu^{2+} 与二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)形成疏水性螯合物，可被萃入 $CHCl_3$ 从而与其他元素别离；

现已利用螯合物萃取别离的元素已达 60 种。许多螯合剂已被用于溶剂萃取过程。新的螯合物萃取体系还在不断研究。这类溶剂萃取体系是应用最广、开展最快的一类。

2、离子缔合物萃取体系

金属络离子与异性电荷离子借助静电引力作用结合形成的不带电化合物，称为离子缔合或离子对化合物，具有疏水性、可被有机溶剂萃取。

金属离子半径越大，电荷越低，越易形成疏水性离子缔合物。

根据待萃取金属离子所带电荷的不同，离子缔合物萃取体系可以分为两类：

（1）金属络阳离子的离子缔合体系

金属离子与螯合剂形成带正电荷的螯合离子，且与适当的阴离子缔合，形成疏水性离子缔合物。

与金属离子形成络阳离子的螯合剂主要是一些中性碱，常见的有 1,10-二氮杂菲、吡啶及其衍生物等。

（2）金属络阴离子的离子缔合体系

金属离子在溶液中与简单配位阴离子形成络阴离子，如 $GaCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 等。一些金属离子在溶液中以无机酸根阴离子形式存在，如 WO_4^{2-} 、 VO_3^- 等。它们可与大分子量的有机阳离子形成疏水性的离子缔合物而被有机溶剂萃取。

根据有机阳离子的结构和性质，该离子缔合体系又可分为碱性染料类及高分子胺类等萃取体系。

A、碱性染料类

碱性染料在酸性溶液中与 H^+ 结合形成大阳离子，与金属络阴离子生成不带电荷的疏水性离子缔合物，可被苯或甲苯等惰性溶剂萃取。例如，结晶紫与 $SbCl_6^-$ 缔合后可被甲苯萃取别离。

重要的碱性染料萃取剂

萃取剂	萃 取 元 素	萃取剂	萃取元素
甲基紫	Ag,Cr,Ge,Sb,Sn,Tl	碘绿	Ta
乙基紫	Ag,B,Re,Sb	亚甲兰	B
结晶紫	Au,B,Cd,Ga,Sb,Se,Ta,Te,Tl,W	耐尔兰	Ag
孔雀绿	Ag,As,Au,Ga,Sb,Se,Ta,Te,Tl,W,Zn	罗丹明 3B	In
亮绿	As,B,Ga,Sb,Sn,Tl	罗丹明 6B	Ta
罗丹明 B	Au,Cd,Fe,Ga,In,Sb,Se,Te,Tl,Zn	丁基罗丹明 B	Au,Te

提高萃取率途径:

(1) 改变酸度

根据萃取平衡方程, 可以计算出不同价态金属离子的萃取率和分配比与 pH 的关系。对于不存在水解副反应的萃取体系, 当 pH 增加一个单位, 一价、二价、三价及四价金属离子的分配比将相应地增大 10、10²、10³ 及 10⁴ 倍。对于容易形成羟基配合物和容易水解的金属离子, 以及在高 pH 条件下形成稳定阴离子的金属, 如 Mo(VI), W(VI), U(VI), V(V) 等, 将随着 pH 升高萃取率反而降低, 因此必须根据情况选择和控制酸度。

(2) 提高螯合剂浓度

在一定酸度和溶剂条件下, 金属离子的被萃取程度也与螯合剂浓度密切相关。[HA] 愈高, 分配比 D 愈大。并且萃取曲线向酸性范围移动。从理论上计算, [HA] 增大 10 倍, pH 改变 1 个单位, 这对于易水解金属离子的萃取是有利的。但是, 螯合剂在有机溶剂中的溶解度有限。此外, 螯合剂浓度过大也可能导致生成非萃取的较高配位络合物等副反应发生, 因此不能使用过高浓度的螯合剂。

(3) 有机溶剂选择

有机溶剂的性质也影响螯合剂及螯合物的分配比。螯合剂在有机溶剂中溶解度愈高, 其分配常数也愈大。例如, 某些 β—二酮在有机溶剂中的溶解度按 CCl₄ < 苯 < CHCl₃ 顺序增大, 其分配常数也按相同顺序增大、因而影响分配比 D。但对大多数配位数和氧化数都已满足的中性螯合物而言, 溶剂的影响不太重要。

(4) 改变萃取温度

萃取通常在室温下进行, 提高温度, 由于使两相互溶解度增大, 两相区域缩小, 以及螯合物稳定常数减小等原因, 使分配比降低, 不利于萃取, 并且操作也不方便。

但是, 对于存在聚合和水合的分子, 提高温度有利于脱水和解聚, 可使萃取率提高。

(5) 选择掩蔽剂

当两种或多种金属离子与螯合剂均形成可萃取的螯合物时, 可参加掩蔽剂使其中的一种或多种金属离子形成易溶于水的配合物而相互别离。这是提高溶剂萃取选择性的重要途径之一。

在一定的掩蔽剂存在下, 通过改变萃取剂浓度及溶液 pH 的方法, 可进一步提高萃取选择性。对于一些复杂的金属离子体系, 单一掩蔽剂难以完全抑制干扰金属离子进入有机相时, 还可采用多种掩蔽剂进行联合掩蔽。

常用的掩蔽剂有 EDTA, 酒石酸盐, 柠檬酸盐, 草酸盐及焦磷酸盐等。例如, 用二苯氨基脲—CHCl₃ 萃取汞时, 可用焦磷酸盐掩蔽锌、铅、钴、镍、铁及铜等元素。

(6) 利用协同萃取

在一些萃取体系中, 两种或两种以上萃取剂的混合物同时萃取某一金属离子或其化合物时, 其分配比显著地大于每一种萃取剂在相同浓度条件下单独萃取的分配比之和, 即产生协同萃取效应。利用协同萃取效应是提高萃取别离效果的有效方法之一, 至今已有较多研究和应用。

例如，二硫酚单独存在时不能萃取 Zn 及其他二价金属离子。在 1, 10-邻二氮菲存在时，由于形成混合配合物而能很快被萃取。

(7) 利用共萃取

共萃取是指某一元素(通常为微量元素)单独存在时不被萃取或萃取率很低，但有另一元素(通常为常量元素)存在时，难以萃取的元素也能被萃取或萃取率显著增大的现象。共萃取机理比拟复杂，大多数情况是由于形成混合配合物而造成的。共萃取现已成为预富集痕量元素的重要手段，特别是对于难萃取的碱金属和碱土金属，共萃取更是富集别离的新途径。

(8) 反萃取

反萃取是指把已萃取物用适当试剂从有机相中重新别离出来的过程。用于反萃取的试剂称为反萃取剂，例如，用 α -亚硝基 β -奈酚—CHCl₃ 萃取钴时，镍也同时被萃取。利用 1M HCl 可将镍从有机相反萃出来，从而到达钴镍别离。反萃条件的选择，一般要根据萃取机理决定。通常可以利用调节水相酸度、络合反萃、复原反萃或分步反萃等方法实现。

(9) 利用萃取速率的差异

萃取速率的影响因素较多。同一萃取体系中，不同金属离子的萃取速率往往存在差异。例如、HEHPL—正己烷从过氯酸—柠檬酸介质中萃取铝及稀土，只要 3min 就能到达平衡，萃取铁那么要 10h 左右。利用这一特性也能有效地提高萃取的选择性。同样，利用反萃速率的不同也可进行元素的别离。

2、提高离子缔合物萃取率及选择性的方法

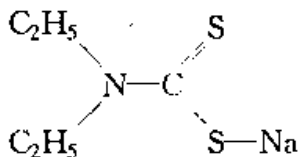
离子缔合物萃取体系的萃取率及选择性，也可采用各种不同的方法提高。其中不少方法与螯合物萃取体系相似。例如，控制萃取酸度，选择萃取剂及其浓度，改变萃取溶剂以及采用掩蔽等方法也同样可以获得好的萃取效果。值得强调的是利用盐析作用对于提高离子缔合物萃取性能也是一种较为重要的方法。在离子缔合物萃取体系中，如果参加与被萃取化合物具有相同阴离子的盐或酸，往往可以显著地提高萃取率，这种作用称为盐析作用。参加的盐类称为盐析剂。例如，用乙醚或磷酸三丁酯(TBP)萃取硝酸铀酰，假设在溶液中参加硝酸盐，就能使分配比始终保持在相当高的数值，直至萃取别离到达完全。实际应用的盐析剂常为易溶于水但不参加配合反响的无机盐，主要包括铵盐、锂盐、镁盐、铝盐及铁盐等。一般地说，离子价态越高，半径越小，其盐析作用越强。

盐析作用的本质，一般认为其基于以下原因：(1)参加盐析剂使阴离子浓度增加，产生同离子效应，使萃取平衡朝发生萃取作用的方向移动；(2)盐析剂是电解质，其离子水化作用可使溶液中水分子活度减小，降低了萃取物与水分子的结合能力。因而有利于萃取；(3)高浓度电解质存在，使水的介电常数大为降低，水的偶极矩作用减弱，有利于离子缔合物的形成。

选择盐析剂的一般原那么是：

- (1)选用小半径高电荷阳离子盐。阳离子半径越小，价态越高，溶剂化作用越强。如以下阳离子的盐析作用按以下次序减弱： $Li^+ > Na^+$ ， $Be^{2+} > Li^+$ 。
- (2)尽量使用高浓度盐析剂，浓度愈高，萃取效果愈好，但是不宜使用饱和浓度，否那么容易析出结晶、影响操作。
- (3)盐析剂不应有副作用或干扰测定。
- (4)阴离子尽可能具有同离子效应。

3、常用萃取体系及应用实例



(1) 二乙基二硫代氨基甲酸钠

萃取特性：

DDTC 能与 Cu(II)、As(I)、Au(III)等多种金属离子生成不溶于水的螯合物，被三氯甲烷、四氯化碳、乙醚和苯等有机溶剂萃取。

由于 DDTC 在酸性溶液中不稳定，因此其萃取一般是在弱酸性或碱性溶液中进行。

(2) 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵

萃取特性:

能与 Cu(II), Pb(II), Zn(II) 等许多金属离子形成不溶于水的螯合物, 容易被三氯甲烷、四氯化碳、甲基异丁酮等有机溶剂萃取。

选择适当的有机溶剂可以较好地提高萃取能力和萃取别离选择性。

选择适当的有机溶剂的另一个目的是为别离后的分析测定作好准备: 在从 AAS 和 ICP—AES 中用 MIBK 作溶剂, 因 AAS 法和 ICP-AES 法测定时要求有机溶剂燃烧时稳定, 背景吸收小, 燃烧时不产生有害气体、冒黑烟等、可 CCl₄, CHCl₃ 等在燃烧时会产生有毒害的气体; 假设萃取别离必须使用 CCl₄ 和 CHCl₃ 时, 可采用反萃到水相或蒸发除去有机相后, 再以水溶液测定。除 MIBK 外, 在 AAS 和 ICP—AES 分析中还可选用酯类(如乙酸异丁酯)、醇类(如丁醇)和酮类(如甲基异戊酮)等作萃取溶剂。

(3) 乙酰基丙酮

萃取特性:

乙酰丙酮既可作萃取剂又可用作溶剂。这在金属螯合物溶剂萃取中是唯一有这一特性的萃取剂。用纯乙酰丙酮萃取速率较快, 仅几分钟可达平衡, 假设用乙酰丙酮的有机溶剂溶液萃取, 除 Co(II), Mg(II), Mo(VI)、Ni(II) 外其他金属离子萃取平衡需要几小时才能到达。Cr(III) 只有在加热时才反响, 因此, 利用室温下预先萃取其他干扰金属, 再在加热条件下萃取 Cr(III) 的方法, 可以到达选择性别离目的。

四、萃取别离技术

1、常用的萃取方式

(1) 单级萃取

单级萃取法是最简单和最广泛应用的萃取方法, 又称分批萃取法或间歇萃取法。将一定的溶剂加到被别离的混合物中, 采取措施(如搅拌)使原料液和萃取剂充分混合, 因溶质在两相间不呈平衡, 溶质在萃取相中的平衡浓度高于实际浓度, 溶质乃从混合液相萃取集中扩散, 使溶质与混合中的其它组分别离, 所以萃取是液、液相间的传质过程。

(2) 多级萃取(错流萃取)

多级错流接触萃取操作中, 每级都参加新鲜溶剂, 前级的萃余相为后级的原料, 这种操作方式的传质推动力大, 只要级数足够多, 最终可得到溶质组成很低的萃余相, 但溶剂的用量很多。

(3) 连续萃取(逆流萃取)

萃取剂一般是循环使用的, 其中常含有少量的组分 A 和 B, 故最终萃余相中可到达的溶质最低组成受溶剂中溶质组成限制, 最终萃取相中溶质的最高组成受原料液中溶质组成的制约。

萃取时间, 一般从 30s 到数分钟不等。

萃取设备

混合槽: 搅拌、脉冲或喷射; 澄清槽: 重力沉降、离心别离;

特点: 传质效率高(一般级效率为 80% 以上), 操作方便, 运行稳定可靠, 结构简单, 可处理含有悬浮固体的物料, 因此应用比拟广泛。其缺点是水平排列的设备占地面积大, 每级内都设搅拌装置液体在级间流动需要泵输送, 消耗能量较多, 设备费及操作费较高。为了克服水平排列多级混合-澄清槽的缺点, 可采用箱式和立式混合澄清萃取设备。

塔式设备: 填料塔、筛板塔。

特点: 结构简单、传质效率低。

(6) 盐类结晶(冷却、蒸发)

盐类在某种溶剂中一定 T 时有一定的溶解度, $T \downarrow$ 溶解度 \downarrow , 浓度过大时, 析出晶体。

溶液过饱和度的影响因素:

蒸发结晶: 当进行等温蒸发时, a 点沿 a.e.g 运动, 到达 e 点成饱和溶液, 但并不结晶, 到达 g 点开始自发形成晶核, 产生晶体。但是在实际蒸发中, 由于溶液外表水分蒸发, 外表浓度到达 g 自发形成晶体, 晶体下沉, 溶液本体因为有晶核亦开始结晶, 此时本体溶液浓度小于 g。

冷却结晶:

AB 与 CD 间为介稳溶液, 没有晶体时, 不会自发结晶, 如有晶种存在, 那么能生长。CD 线上方, 为不稳定溶液, 可自然形成晶核, 晶体生长。AB 线固定不变,

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/626111020232010155>