

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.10.001

加压湿法冶金的研究进展

张延安^{1,2,3}, 贺欣^{1,2}, 吕国志^{1,2}, 刘燕^{1,2}

- (1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;
2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819;
3. 中铝东南材料院(福建)科技有限公司, 福州 350015)

摘要: 加压湿法冶金是特殊冶金技术之一, 广泛应用于氧化铝、红土镍矿、闪锌矿及金矿等的分离提取、金属还原制备和矿物合成。我国的加压湿法冶金技术 60 余年的发展历史说明, 无论是生产工艺、技术装备还是规模都已达到了世界先进水平。面对国内外有色金属市场竞争日益激烈、节能减排及环保意识的增强, 以及生产过程越发严苛的技术要求, 加压湿法冶金技术在复杂低品位难处理矿物的高效清洁利用、加压湿法合成与制备、加压湿法氢还原低碳冶金等方面越来越显示出与生俱来的技术优势。本文对加压湿法冶金技术发展及特点进行阐述, 重点介绍氧化铝加压湿法清洁生产、硫化矿氧压浸出及钽渣加压湿法冶金等方面的研究进展, 并对加压湿法冶金技术的未来发展前景和方向进行展望。

关键词: 加压湿法; 特殊冶金; 发展趋势; 钙化-碳化; 氧化铝生产

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)10-0001-12

Research Progress of Pressure Hydrometallurgy

ZHANG Ting'an^{1,2,3}, HE Xin^{1,2}, LÜ Guozhi^{1,2}, LIU Yan^{1,2}

- (1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Key Laboratory for Ecological Utilization of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
3. Aluminum Southeast Material Institute Technology Co., Ltd., Fuzhou 350015, China)

Abstract: Pressure hydrometallurgy is one of the special metallurgical technologies, which is widely used in the separation, extraction, metal reduction and mineral synthesis of alumina, laterite nickel ore, sphalerite and gold ore. The development history of pressurized hydrometallurgy technology in China for more than 60 years shows that the production process, technical equipment and scale have reached the world advanced level. In the face of the increasingly fierce competition in the domestic and foreign non-ferrous metal market, energy conservation, emission reduction and environmental protection awareness, as well as the more stringent technical requirements of the production process, the pressure hydrometallurgy technology has increasingly shown its inherent technical advantages in the efficient and clean utilization of complex and low-grade refractory minerals, the pressurized hydrosynthesis and preparation, pressurized hydrohydrogen reduction and low-carbon metallurgy. In this paper, the development and characteristics of pressure hydrometallurgy technology are described, with emphasis on the research progress of clean

收稿日期: 2024-08-08

基金项目: 国家自然科学基金云南联合重点基金资助项目(U1202274, U1402271); 国家 863 计划资助项目(2012AA062303);

国家自然科学基金面上项目(ZX20230386)

作者简介: 张延安(1960-), 男, 教授, 博士生导师

production of alumina pressure hydrometallurgy, oxygen pressure leaching of sulfide ore and pressure hydrometallurgy of vanadium slag. Finally, the development prospect and direction of pressure hydrometallurgy technology in the future are prospected.

Key words: pressure hydrometallurgy; special metallurgy; development trend; calcification-carbonation; alumina production

1 加压湿法冶金的特点与分类

加压湿法冶金技术是现代湿法冶金技术发展的主要方向之一,属短流程强化冶金技术,在铝、铀、铜、锌、镍、钴、钨及多种稀贵金属提取冶金和材料制备等领域已较为广泛地应用。为强化浸出过程,提高矿物中有价组分的浸出效果,在密闭容器内将浸出过程的反应温度提高至常压液体沸点以上,使釜内压力高于常压,即所谓的加压湿法冶金。加压湿法冶金强化冶金过程的关键是不仅改善了浸出反应的热力学条件也改善了其动力学及物质传输条

件^[1],与火法冶炼技术相比,加压湿法冶金方法在利用低品位、难处理和复杂矿产资源与二次资源方面更具有其不可替代的优势。

加压湿法冶金有不同的分类方式,按照压力来源,可将加压浸出过程分为自加压浸出、他加压浸出及混合加压浸出。按浸出剂的种类加压湿法冶金过程可分为酸浸、碱浸、氨浸、盐浸等,按处理的金属矿物类别可分为氧化矿浸出及硫化矿浸出。按浸出目的广义地讲,加压湿法冶金又分为加压浸出、加压还原(加压沉淀)、加压合成或制备。加压湿法冶金的分类如图 1^[2]所示。

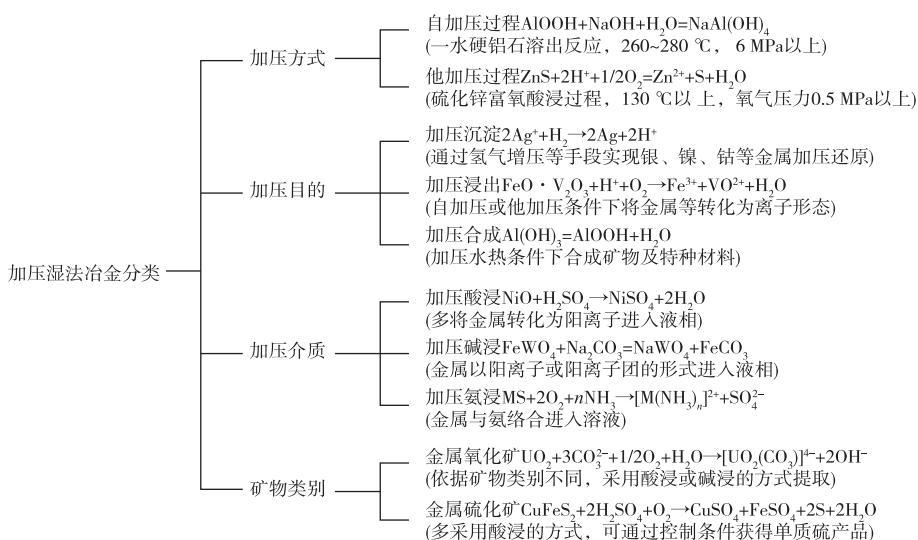


图 1 加压湿法冶金分类图^[2]
Fig. 1 Pressure hydrometallurgy classification diagram^[2]

2 加压湿法冶金的发展历史

加压湿法冶金技术起源于 1859 年,俄国化学家尼柯莱·尼古拉耶维奇·贝克托夫(Никола́й·Никола́евич·Семёнов)在巴黎发现,通过增加氢气压力和加热可以从硝酸银溶液中沉淀金属银。维拉迪米·尼古拉耶维奇·伊帕蒂夫(Владимир Николаевич Ипатъев)在圣彼得堡进一步研究,设计出安全高压釜。表 1 总结了加压湿法冶金技术发展的时间节点和取得历史上的突破,表中按照加压沉淀、加压浸出和加压合成分类简要总结了加压湿法

冶金的发展历程。

1892 年,卡尔·约瑟夫·拜耳在圣彼得堡使用高压釜成功用 NaOH 浸出铝土矿,获得铝酸钠溶液。20 世纪 50 年代,加拿大舍利特·高尔登矿业公司和化学建设公司推动了加压浸出技术的发展,舍利特·高尔登矿业公司在 1954 年建立了首个处理硫化镍精矿的生产厂。1969 年,澳大利亚的西方矿业公司(Western Minging)也采用了加压氨浸技术^[3]。20 世纪 70 年代,加压酸浸在锌精矿处理方面取得了显著进展,该过程把锌精矿中的硫转化为单质硫,使锌的生产不必与生产硫酸联系在一

起^[4-5]。20世纪80年代,加压预氧化难处理金矿代替焙烧是加压浸出技术在有色金属工业中最引人注目的进展,世界上第一个应用加压氧化处理金矿的工业生产厂是位于美国加利福尼亚州的麦克劳林金矿,该厂的建设对以后其他厂的建设有重要的指导作用^[6]。20世纪90年代,加压浸出工艺得到了进一步的发展。据不完全统计,90年代已投产的加压浸出厂超过10个,澳大利亚有3个主要处理红土镍矿的加压酸浸工厂相继投产。

1958年中国科学院化工冶金研究所陈家镛等^[7]开始进行的氧化铜矿加压氨浸试验是我国加压湿法冶金技术起步的标志,并在20世纪80年代初建成了100 t/a的中试试验厂,取得了显著的铜浸取率和回收率^[1]。我国最早的规模化加压湿法冶金技术起始于氧化铝工业,1960年郑州铝厂采用铝土矿加压浸出技术,随后逐渐完成了全部拜耳法工艺转

型^[8]。20世纪80年代初,钼精矿加压酸浸在株洲硬质合金厂投入生产,形成的“加压碱浸—萃取工艺”于1990年在陕西宝鸡试产成功^[9]。1993年,邱定蕃院士提出一种加压酸浸处理镍钼矿的新工艺,同时建成了中国第一座重金属加压精炼厂,使中国镍精炼从20世纪50年代水平跨入世界先进行列。从20世纪末开始云南冶金集团王吉坤教授对钼精矿的氧压浸出技术进行研究,主要采用两段浸出工艺,并于2004年建成年产1万t的一段法加压酸浸示范企业,2005年建成年产高铁锌精矿2万t的两段法氧压酸浸厂,后在云南、内蒙古等地区进一步大规模应用^[10]。蒋开喜教授带领的团队以“最小化学反应量原理”为指导,建成世界首家高效回收锌及伴生有价元素的锌加压浸出厂,开发并采用了钼精矿“一段低温同步还原与二段高温氧压浸出”新技术,实现了硫化矿物的高效选择性氧化。

表1 加压湿法冶金技术发展的时间节点^[2]Table 1 Time node of the development of pressure hydrometallurgy technology^[2]

类型	年份	研究者	国籍	反应式
沉淀	1859	N N Beketoff ^[11]	法国	$2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$
	1900	V N Ipatieff ^[11]	俄罗斯	$2\text{M}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{M} + 2\text{H}^+$
	1903	G D Van Arsdale ^[11]	美国	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	1909	A Juma ^[11]	法国	$\text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	1955	S Gondon ^[11]	加拿大	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + 2\text{NH}_4^+$
	1965	Anaconda ^[11]	美国	$\text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
浸出	1892	K J Bayer ^[11]	俄罗斯	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
	1903	M Malzac ^[11]	法国	$\text{MS} + 2\text{O}_2 + n\text{NH}_3 \rightarrow [\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
	1927	F A Wenglein ^[11]	德国	$\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
	1940	M Branch ^[11]	加拿大	$\text{UO}_2 + 3\text{CO}_3^{2-} + 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{UO}_2(\text{CO}_3)]^+ + 2\text{OH}^-$
	1952	H A Pray等 ^[11]	美国	高温高压下气体在水中的溶解度
	1955	S Gondon ^[11]	加拿大	$\text{NiS} + 2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
	1959	F Nickel ^[11]	美国	$\text{NiO}(\text{红土镍矿中}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
	1965	中科院化工研究所 ^[12]	中国	$\text{CoAs}_3 + 9\text{NaOH} + 4.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
	1975	炼金工业 ^[11]	加拿大	$2\text{FeS}_2 + 15/2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$
	1980	S Gondon ^[11]	加拿大	$\text{ZnS} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
	1981	株洲硬质合金厂 ^[12]	中国	$\text{FeWO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$
	1994	Cyprus Amax Minerals Company ^[12]	美国	$2\text{MoS}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$
	2003	P Dodge ^[13]	美国	$\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
2006	魏昶等 ^[14]	中国	$(\text{V}_2\text{O}_3)_x + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + x$	
2011	张延安等 ^[15]	中国	$4\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + 20\text{H}^+ + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4(\text{V}_2\text{O}_4)^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	
2018	张延安等 ^[16]	中国	闪锌矿在线电位测量高压反应釜	
合成	1932	BADGER等 ^[17]	美国	钾长石 + HF $\rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)
	1968	DE KIMPE等 ^[18]	美国	$\text{NaH}(\text{H型沸石}) \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (高岭石)
	1977	SAKIYAMA等 ^[19]	日本	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$
	1982	攀枝花钢铁研究院 ^[20]	中国	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ (人造金红石)
	1996	程虎民等 ^[21]	中国	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{SnO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (纳米 SnO ₂)
	1999	ROBERSON等 ^[22]	美国	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_{0.4}(\text{Si}_{6.4}\text{Al}_{1.6})(\text{Mg}_{7.8}\text{Al}_{1.2})\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}$ (皂石)
	2002	KAYA等 ^[23]	土耳其	$\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$ 溶胶 \rightarrow 纳米 ZrO ₂
	2002	CHEN等 ^[24]	中国	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 8\text{HCl} + \text{CoAl}_2\text{O}_4 + 14\text{H}_2\text{O}$ (发光颜料)
	2007	MOUSAVAND等 ^[25]	日本	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HNO}_3 + \text{AlOOH} + 7\text{H}_2\text{O}$ (纳米薄水铝石)
	2013	赵娟等 ^[26]	中国	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+$ (硅孔雀石)

3 加压湿法冶金的新进展

3.1 钙化—碳化法技术进展

目前,世界上 90%的氧化铝采用拜耳法生产。然而,由于拜耳法的平衡固相结构为水合硅铝酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),其理论铝硅比为 1 : 1,理论钠硅比为 0.608 : 1,导致了利用拜耳法生产氧化铝存在两个难以克服的难题:1)对铝土矿的铝硅比有要求,不适宜处理低铝硅比的铝土矿资源。遗憾的是我国恰恰铝土矿资源总量少、品位低(总储量仅占全球 3%,多为低品位铝矿,超过 75%)。2)产生大量碱性赤泥,1 t 氧化铝排放 1.5 t 左右的碱性赤泥(我国年排放超过 1 亿 t),基本都是堆存,赤泥处理已经成为制约铝工业持续发展的世界性难题。

为此,张延安教授从溶出过程平衡固相入手提出了“矿相重构”的概念,发明了基于平衡相重构的钙化—碳化法新技术,该技术将从根本上解决中低品位铝土矿利用及拜耳法赤泥消纳的问题^[27-28]。后续根据不同地区铝土矿资源的特点,相继发明了

钙化—生物质转型、钙化—钾碱转型等新技术,从源头上阻断高碱赤泥。

3.1.1 钙化—碳化法工艺原理

钙化—碳化法 (Calcification-Carbonation Method, CCM),即,第一,在铝土矿溶出过程配入适量氧化钙,使铝土矿中的硅全部进入水化石榴石相,也就是说溶出过程的平衡相变成不含碱的水合石榴石相($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,又称水合铁钙石榴石),称之为钙化转型;第二,碳化转型,即用 CO_2 对钙化转型渣进行碳化分解,得到组成为硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝的碳化转型渣;第三,将碳化转型渣中氢氧化铝低温溶出返回体系,最后得到组成为硅酸钙和碳酸钙的新型结构赤泥。该方法可以得到理论上既不含碱和又不含铝的新型结构的赤泥。根据赤泥含铁高低适度提铁,使赤泥可以转化建材工业的原料或直接进行土壤化处理,实现氧化铝生产过程清洁生产。该方法的技术思想过程如图 2 所示。图 3 为钙化—碳化法处理铝土矿和拜耳法赤泥的工艺流程。

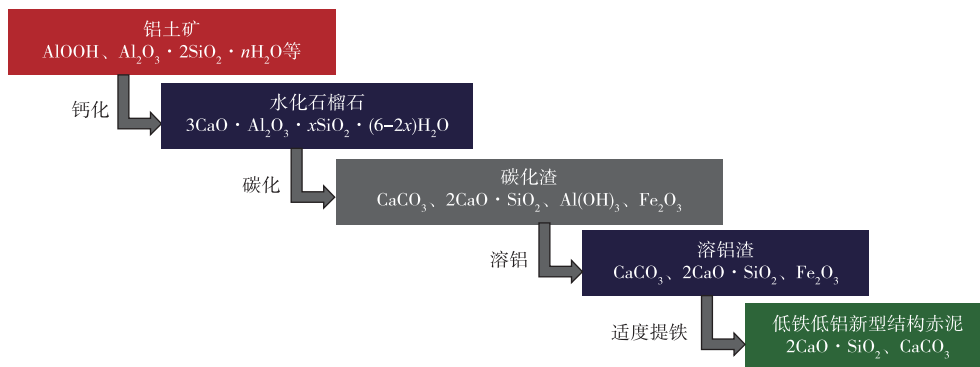


图 2 钙化—碳化法处理铝土矿过程的平衡相演变过程

Fig. 2 Evolution of equilibrium phase in bauxite treatment by calcification and carbonization method

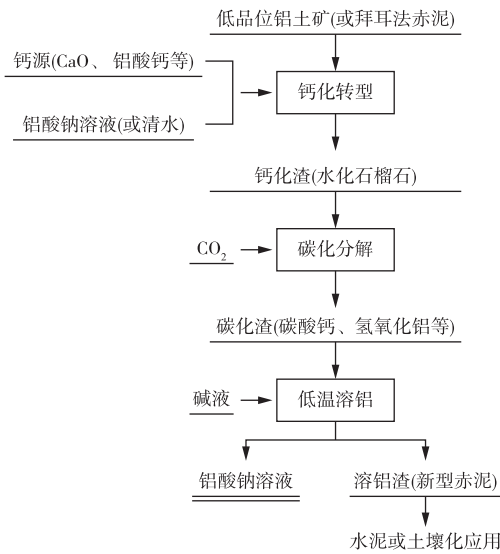
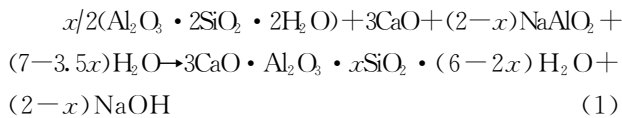


图3 “钙化—碳化法”工艺流程图
Fig. 3 Flow chart of calcification and carbonization method

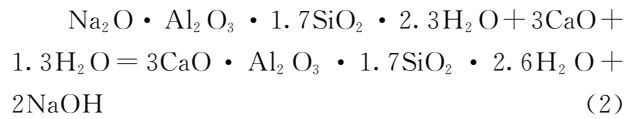
钙化—碳化法处理铝土矿及赤泥的两个核心环节,即加压钙化和加压碳化的主要反应^[29-30]如下。

1) 钙化过程

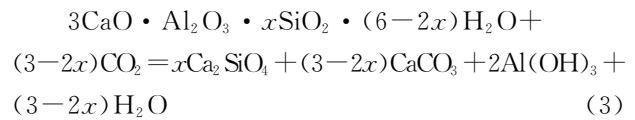
处理低品位铝土矿:



处理拜耳法赤泥:



2) 碳化过程



3) 溶铝过程



3.1.2 钙化—碳化法典型结果

在钙化—碳化法处理复杂的矿石及赤泥中,朱小峰^[31]采用钙化—碳化法分别处理了三水铝石铝土矿及三水铝石拜耳法溶出赤泥,经两级碳化溶出循环后氧化铝提取率超过80%,新型赤泥中 Na_2O 含量均低于0.57%。郭芳芳^[32]分别对三水铝石赤泥和一水硬铝石赤泥进行了钙化—碳化法处理,经过多级碳化分解—溶铝循环后,其赤泥中的铝硅比可降低到0.22及0.68,钠碱质量分数可降低到0.175%及0.5%。截至目前,钙化—碳化法处理不同地方铝土矿及赤泥已经过大量验证,不同类型的铝土矿及赤泥的处理结果如表2所示。钙化—碳化处理后的赤泥完全可用做水泥工业原料或直接进行土壤化处理,解决了拜耳法赤泥堆存的世界性难题。

表2 “钙化—碳化”处理不同类型铝土矿及赤泥的结果

Table 2 The results of calcification-carbonization treatment of different types of bauxite and red mud

阶段		原料			
		一水硬铝石	三水铝土矿	一水硬铝石拜耳法赤泥	三水铝石拜耳法赤泥
反应前	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	—	—	5.88	3.82
	A/S	3.29	4.36	1.22	1.52
反应后	$\text{Na}_2\text{O}/\%$	0.12	0.57	0.11	0.25
	A/S	0.44	0.82	0.27	0.21

3.1.3 钙化—碳化法(CCM)的技术优势

钙化—碳化法(CCM)的技术特点与优势:

1) 改变了氧化铝生产的平衡固相结构。通过钙化—碳化转型将拜耳法赤泥的平衡固相由水合硅酸钠转化为硅酸钙与碳酸钙为主的新型结构的赤泥,从理论上实现了赤泥既不含碱也不含铝的目的,打破了拜耳法对矿石铝硅比的限制,解决了中低品位铝土矿高效利用及赤泥堆存的世界性难题。

2) 可实现中低品位铝土矿的高效、清洁化利用,以及赤泥的“大规模低成本”与“无害化”处理。使用本技术处理铝硅比为3~4.5的铝土矿,赤泥铝硅比

可降至0.4左右,钠碱含量可降至0.2%以下,氧化铝总体收率较拜耳法可提高20%左右,碱耗降低90%左右;处理拜耳法赤泥可使钠碱含量降至0.5%以下,铝回收率可达70%以上。

3) 工艺设备简单,易于实现。通过改变溶出工艺的钙硅配比,可直接在现有拜耳法溶出工艺过程实现钙化转型,钙化转型温度低于拜耳溶出温度,在赤泥出口直接进行碳化转型和再溶铝即可实现。

3.1.4 钙化—生物质技术

针对目前高铁赤泥排放量逐年增大的现状,本团队提出利用生物质作为还原剂,在碱热条件下还原赤泥中的含铁矿相,即“钙化—生物质”转型新工

艺技术。对我国部分地区赤泥的“钙化—转型”过程的研究结果如表3所示,钙化—生物质转型后的转型渣如图4所示。拜耳法赤泥经钙化—转型处理后,转型赤泥中 $\text{Na}_2\text{O} < 1\%$,氧化铝收率50%以上,

高铁赤泥中铁的磁选收率 $> 65\%$,余渣可作为制砖或水泥原料。此外,也可以在生物质钙化转型有效地回收赤泥中碱、铝后,添加生物质、调制剂直接制备生物质球团用于炼铁。

表3 “钙化—生物质转型”处理广西赤泥的结果

Table 3 The results of treating Guangxi red mud by “calcification and biomass transformation” method									/%
样品名称	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TFe	氧化钠收率	氧化铝收率	TFe收率
赤泥	7.57	17.8	14.10	32.90	16.00	23.03	—	—	—
转型渣	0.41	5.20	10.12	27.38	30.73	19.17	94.60	65.92	—
磁选尾矿	0.16	6.06	12.00	19.20	39.20	13.44	—	—	64.87
磁选精矿	0.14	2.39	5.15	67.40	12.90	47.18	—	—	—

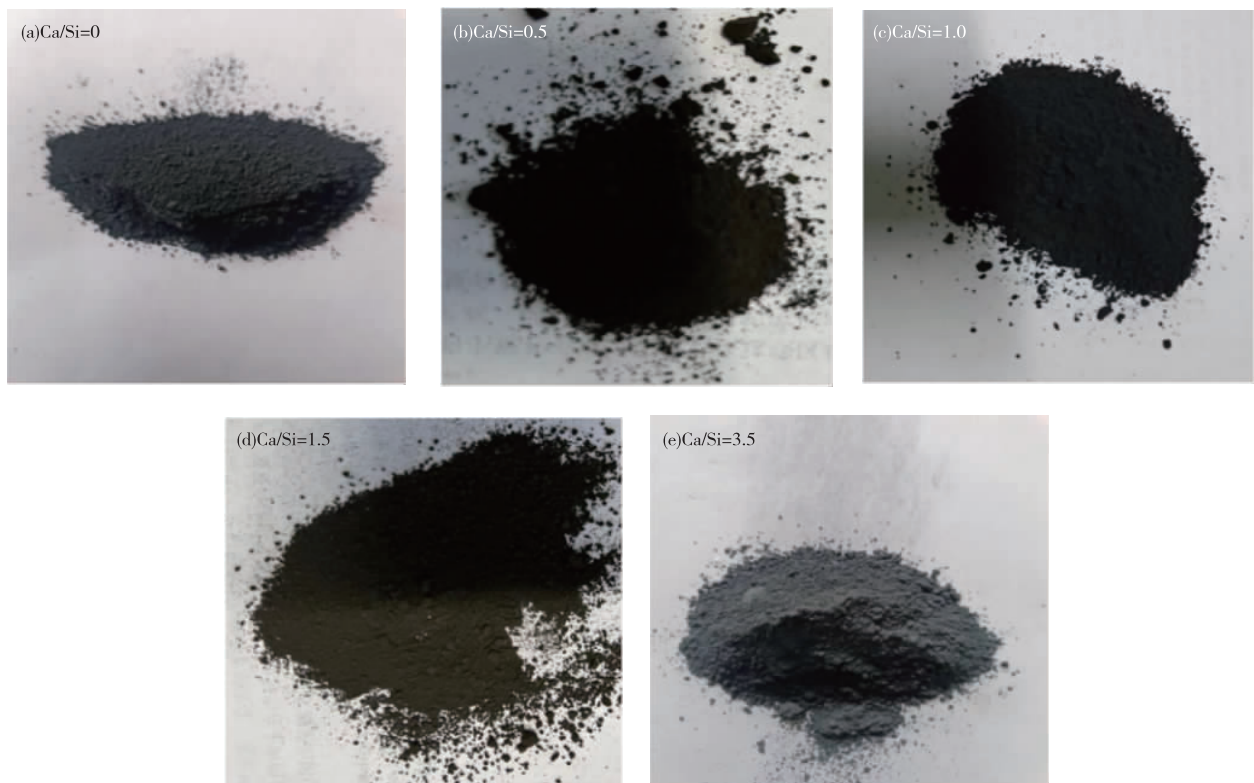


图4 “钙化—生物化”处理赤泥后不同钙硅比下的转型渣

Fig. 4 Transformation slag with different Ca/Si ratio after treating red mud with calcification and biomass

钙化—生物质法的技术优势包括:1)打破拜耳法含碱含铝的平衡相,拜耳法赤泥经钙化—转型处理后,转型赤泥中 $\text{Na}_2\text{O} < 1\%$,氧化铝收率50%以上,转型赤泥可直接用作制砖、水泥等建材的原料。2)添加还原剂可将含铁相转化为磁性富铁相,磁选回收效率达到65%以上。3)同样适用于高铁赤泥,赤泥经转型后具有磁性,可通过加入磁场的涡流快速沉降槽实现矿浆的高效分离。4)可处理农业副产物,在河南地区实施每年可消纳秸秆等农业废弃物数十万吨。

3.1.5 钙化—钾碱技术

现有的氧化铝清洁生产大多采用钠碱作为溶出体系,而造成赤泥难利用的核心问题正是钠碱含量

高。针对此问题,本团队创新性地采用钾碱取代钠碱的溶出体系,最终获得平衡相结构为 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 的新型结构赤泥,可以作为硅钾肥使用,进而实现了氧化铝的清洁生产。

本方法技术优势可概括为:1)采用无钠体系生产氧化铝,溶出赤泥中完全不含有氧化钠,用作硅钾肥使用时无需考虑安全性问题;2)产物平衡固相是 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,其理论铝硅比为0.85,氧化铝收率高于拜耳法;3)利用石灰添加可调整硅钾肥中的钾含量,制备不同氧化钾含量的硅钾肥产品。

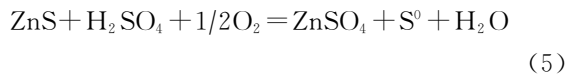
3.2 闪锌矿氧压浸出技术的进展

湿法炼锌的产量占世界锌总产量的85%左右,

是当前的主导锌冶炼方法,包括常规和全湿法炼锌两类。常规湿法炼锌包括焙烧、浸出、净化和电积四个主要过程,实际上是火法与湿法的联合流程。由于酸的运输及销售半径及应用场景的限制,含硫烟气用于制酸成为锌冶炼工业技术瓶颈。

3.2.1 闪锌矿氧压浸出原理及工艺流程

在ZnS精矿直接加压浸出技术基础上形成的全湿法炼锌省去了常规湿法炼锌工艺中的焙烧和制酸工序,硫以元素硫的形式富集在浸出渣中,经分离可以直接得到便于储存和运输的硫磺。对于成品硫酸外运交通困难地区,氧压浸出工艺更显优势。闪锌矿直接氧压浸出过程反应式如式(5)所示,其工艺流程如图5所示。



3.2.2 闪锌矿氧压浸出典型结果

富氧浸出过程与闪锌矿在水溶液中的稳定性密切相关,而稳定性与溶液中的组分浓度、pH、电位、氧分压和温度等相关。为此,根据热力学原理绘制了Zn-Fe-H₂O、Ag-S-H₂O、Cu-S-H₂O、Pb-S-H₂O等体系的电位-pH图,探索了闪锌矿富氧浸出动力学规律,构建了闪锌矿富氧浸出过程热力学及动力学数据库,为闪锌矿富氧浸出过程提供了理论依据。通过自主设计发明的在线检测多功能反应釜及技术,检测

了Fe³⁺/Fe²⁺、Cu²⁺/Cu⁺、Mn⁷⁺/Mn⁴⁺/Mn²⁺等复杂离子电位变化,阐明了变价组分的自催化机制,用以指导矿浆电位的调控,图6为含铁闪锌矿(Fe 25.7%)氧压浸出体系过程电势变化。

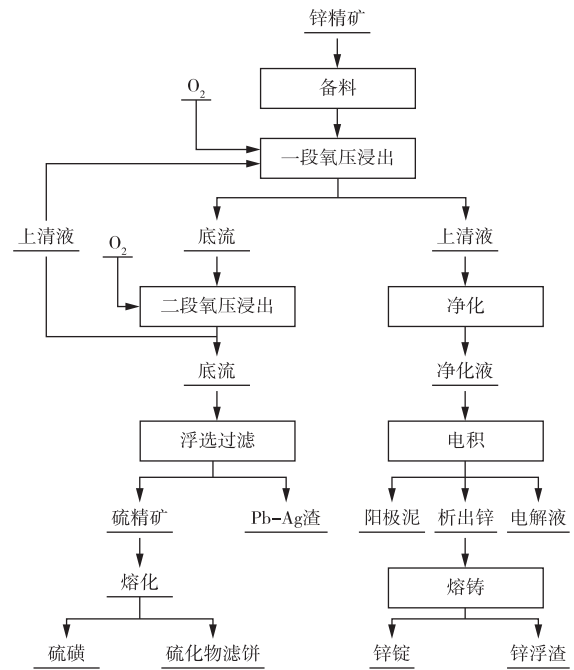


图5 氧压浸出炼锌工艺流程图
Fig. 5 Flow chart of oxygen pressure leaching of zinc process

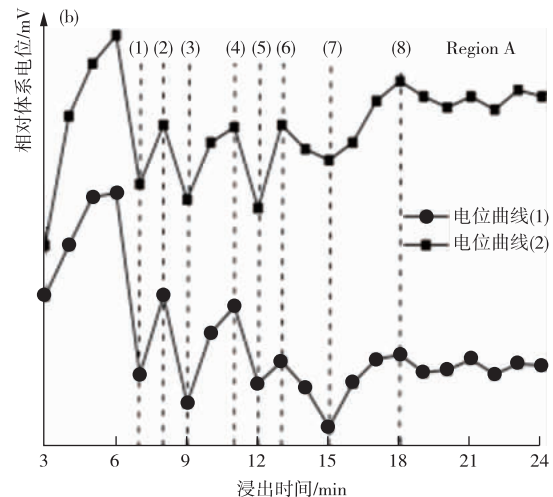
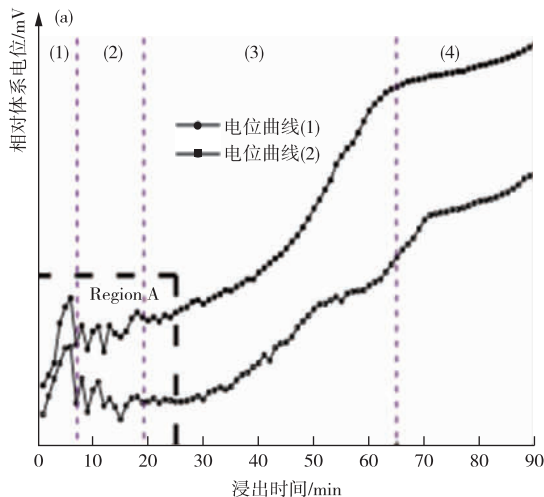


图6 含铁闪锌矿氧压浸出体系过程电势变化(Fe 25.7%)

Fig. 6 Change of potential in oxygen pressure leaching system of sphalerite (Fe 25.7%)

通过对闪锌矿进行机械活化2 h,在硫酸浓度为1.2 mol/L时,浸出50 min后Zn的浸出率就超过95%。氧压浸出过程中,硫的氧化率很低,最大仅为4.85%,后续采用液体石蜡对硫进行分离提纯,硫的回收率都在95%以上,并且液体石蜡具有

良好的循环特性,可用于闪锌矿氧压浸出渣中单质硫的低成本回收^[2]。

3.2.3 闪锌矿氧化浸出的技术优势

相较于传统焙烧酸浸工序,锌精矿氧压浸出具有以下优势:1)对原料适应性强,适合处理低品位难

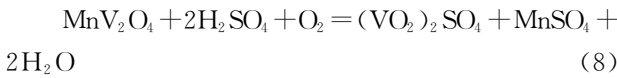
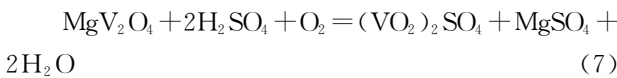
处理的复杂伴生硫化矿,实现有价元素的选择性浸出;2)硫化矿中的硫大多数以单质硫的形式富集在渣中,但其单质硫的分离技术依然需要进一步的优化;3)氧压浸出过程实现封闭运行,无废气产出^[33]。

3.3 转炉钒渣无焙烧直接酸浸技术的进展

钒钛磁铁矿冶炼过程中产生的钒渣是重要提钒的资源,以钒渣为资源提钒工艺主要包括钠化焙烧—水浸提钒^[34]、钙化焙烧—酸浸提钒^[35]及无盐焙烧—酸浸碱溶提钒。上述工艺多存在添加剂用量大、废气排放量高及能耗较高等问题。

3.3.1 转炉钒渣无焙烧加压酸浸原理及工艺流程

针对传统提钒技术存在的众多问题,本团队提出采用无焙烧直接加压浸出提钒新工艺,以硫酸或钛白废酸为浸出剂,通过直接富氧浸出的方式提取转炉钒渣等含钒原料中的钒,酸浸过程主要反应方程式(6)~(8)所示,浸出液通过萃取的方式分离钒与铁、磷、铬等杂质元素,获得高品质钒制品、富钛渣及其它合金冶炼的原料,其工艺路线如图7所示。



3.3.2 转炉钒渣无焙烧加压酸浸典型结果

通过实验室范围内的研究,在一定的浸出条件下,转炉钒渣中的钒的浸出率可达96.88%。在国家863项目的资助下与云冶集团合作进行了100 L规模的工艺放大研究,同时完成了4.5 m³加压酸浸提钒示范线的建设,转炉钒渣无焙烧加压酸浸基地现场如图8所示。在最佳条件下,钒、锰、铬的浸出率分别可达98%、93%和99%,能够实现多种有价金属成分的回收^[36]。

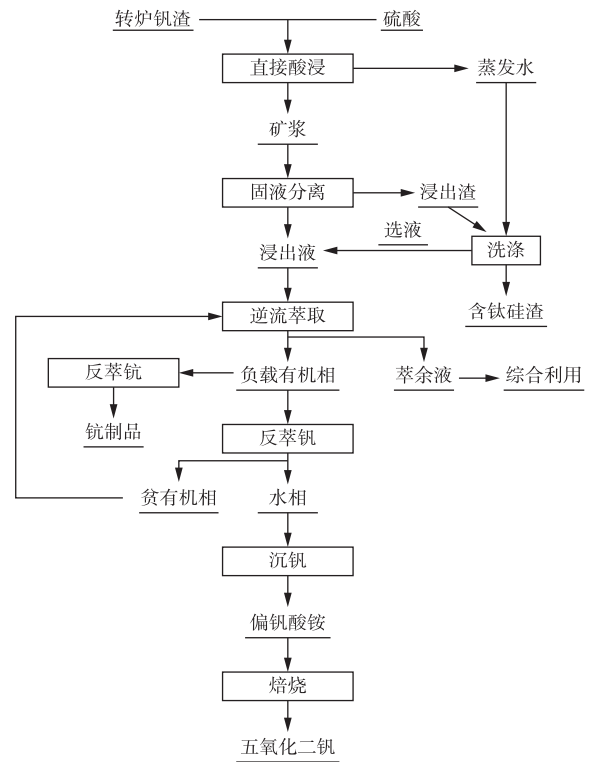


图7 无焙烧直接加压浸出转炉钒渣提钒工艺路线图

Fig. 7 Flow chart of extracting vanadium from vanadium slag of converter by direct pressure leaching without roasting

3.3.3 转炉钒渣无焙烧加压酸浸技术优势

新工艺取消了传统提钒过程的焙烧工序,技术优势可概括为:1)取消了传统工艺中的焙烧过程,大幅度降低了生产过程的能耗,每吨V₂O₅生产能耗降低约38 875 MJ,CO₂、HCl及Cl₂等有害物质减排2 000 m³以上;2)降低原料消耗,每吨V₂O₅生产过程减少钠盐等原料使用量2.48~4.144 t;3)可利用钛白废酸作为浸出剂,每吨V₂O₅生产消耗钛白废酸80 t。通过降低生产过程能耗、原料消耗及尾气处置费用,每吨V₂O₅生产成本可降低1.5万元以上^[37]。



(a) 矿浆及硫酸储槽; (b) 矿浆及硫酸加热器; (c) 加压浸出反应釜主体; (d) 调试槽与闪蒸槽

图8 转炉钒渣无焙烧加压酸浸基地

Fig. 8 Base for pressure acid leaching converter vanadium slag without roasting

4 加压湿法冶金理论的发展

加压湿法冶金过程的主要理论包括高温水溶液液力学、多相界面反应动力学及传输理论。水溶液热力学多以优势区图(即 $\lg c(\text{Me})-\text{pH}$ 图)和电位-pH 图来表征。多相动力学是包含传输过程的动力学,已发展起来各种模型。在加压条件下,水溶液反应体系的物性参数(如自由能、离子熵、活度系数、扩散系数等)均会发生一定程度的变化,热力学和动力学条件都会得到改善,湿法冶金过程会得到强化。

围绕加压湿法冶金技术及原理已出版许多专著。如苏联 B H 拉斯科林所著的《湿法冶金》(1984 年),作为苏联第一部关于湿法冶金方面的著作,在该书中介绍了氧化铝、铜镍磁黄铁矿等加压浸出过程,以及现代湿法冶金中的吸附过程和萃取过程^[38]。陈家镛先生等著的《湿法冶金的研究与发展》(1998 年),针对中国科学院化工冶金研究所建所以来关于湿法冶金的研究与发展进行了总结,主要是难浸取矿石的湿法冶金及相关的反应动力学和反应工程学的研究,内容涉及镍钴矿、硫化锌矿及黄

铁矿等加压湿法冶金过程^[1]。杨显万、邱定蕃院士著的《湿法冶金》(2005 年),其对铜、镍、钴、锌等硫化物的加压浸出以及难处理金矿的加压氧化过程进行了阐述^[3]。李洪桂教授等编著的《湿法冶金学》(2002 年)介绍了氧化铝、钨矿物的加压浸出过程以及卧式加压反应釜等设备^[39]。王吉坤、周廷熙所著的《硫化锌精矿加压酸浸技术及产业化》(2005 年)梳理了国内外加压浸出技术的发展历程,主要针对硫化锌精矿的加压浸出过程及浸出设备进行了系统的论述^[40]。蒋开喜教授编著的《加压湿法冶金》(2016 年)总结了近年来国际上加压湿法冶金技术进展情况,并对我国特别是北京矿冶研究总院(现矿冶科技集团有限公司)在该领域的研究及实践成果做了系统的梳理与归纳^[12]。东北大学张延安教授编著的《加压湿法冶金及装备技术》(2019 年),主要总结了东北大学特殊冶金创新团队应用加压湿法冶金技术处理有色金属资源及废弃物方面的研究成果^[2]。昆明理工大学谢刚教授编著的《加压湿法冶金原理及应用》(2021 年),总结了昆明理工大学课题组和共生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室的科研工作^[41]。

近年来,有关加压溶液体系热力学参数相关研究较多,但针对加压湿法冶金过程的系统研究及相关模型报道较少。由于相关研究多依赖系统的热力学试验数据,且加压湿法冶金过程多存在复杂离子体系,围绕相关复杂体系热力学参数的获取和相关模型的改进是加压湿法冶金过程热力学的研究方向。

5 展望

加压湿法冶金涉及化学、物理、冶金、材料与机械等学科,学科之间的交叉融合促进了加压湿法冶金技术的进一步发展。例如电磁焙烧、微波焙烧、机械化焙烧等预处理,微波加压浸出、电磁加压浸出、超声波加压浸出等,这些加压湿法冶金与其他物理外场的结合必将产生新的加压湿法冶金技术。加压湿法冶金必将在冶金资源提取分离、材料制备与矿物合成领域得到越来越广泛的应用,在推动我国资源清洁利用方面具有广阔的发展前景。

目前,我们对加压湿法冶金还缺乏反应理论上的认知,包括加压湿法冶金过程气、液、固三相反应过程界面反应及界面物质迁移规律,加压湿法过程气泡、颗粒和反应器结构与尺度,加压湿法冶金过程物理场间耦合与交互作用等。因此,开展加压湿法冶金过程物理化学、物理化学基础参数与参数的测量,以及新手段、物理场之间相互耦合与交互作用规律、新型加压湿法冶金反应器理论等的研究,显然是十分必要的,也是加压湿法冶金技术未来发展的趋势。

参考文献

- [1] 陈家镛,杨守志,柯家骏,等. 湿法冶金的研究与发展[M]. 北京:冶金工业出版社,1998:1-20.
CHEN J Y, YANG S Z, KE J J, et al. Research and development of hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998:1-20.
- [2] 张延安,吕国志,张子木,等. 加压湿法冶金及装备技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2019:1-2.
ZHANG T A, LYU G Z, ZHANG Z M, et al. Pressure hydrometallurgy and equipment technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019:1-2.
- [3] 杨显万,邱定蕃. 湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:14-23.
YANG X W, QIU D F. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005:14-23.
- [4] 邱定蕃. 加压湿法冶金过程化学与工业实践[J]. 矿冶, 1994,3(4):55-67.
- QIU D F. Process chemistry and industrial practice of pressure hydrometallurgy[J]. Mining and Metallurgy, 1994,3(4):55-67.
- [5] CORRIOU J P, GELY R, VIERS P. Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(1):85-102.
- [6] KHOLMOGOROV A G, KONONOVA O N, KONONOV Y S. Gold recovery from arsenopyrite refractory concentrates using hydrometallurgical technology[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2005, 114(1):2-6.
- [7] 陈家镛,夏光祥. 湿法冶金科学研究三十年[J]. 有色金属(冶炼部分), 1979(5):15-18.
CHEN J Y, XIA G X. Thirty years of scientific research on hydrometallurgy[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1979(5):15-18.
- [8] 张延安,朱旺喜. 铝冶金技术[M]. 北京:科学出版社, 2014:15-30.
ZHANG T A, ZHU W X. Aluminum metallurgy technology[M]. Beijing: Science Press, 2014:15-30.
- [9] 谢铿,王海北,张邦胜. 辉钼精矿加压湿法冶金技术研究进展[J]. 金属矿山, 2014, 43(1):74-79.
XIE K, WANG H B, ZHANG B S. Progress of pressure hydrometallurgy of molybdenite concentrate[J]. Metal Mine, 2014, 43(1):74-79.
- [10] 高良宾,赫冀成,徐红江. 硫化锌精矿高温高压浸出技术[J]. 有色矿冶, 2007(4):33-36.
GAO L B, HE J C, XU H J. High temperature and high pressure leaching technology of zinc sulfide concentrate[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2007(4):33-36.
- [11] 宋夏仑,宁模功. 加压湿法冶金的过去、现在和未来[J]. 湿法冶金, 2001, 20(3):165-166.
SONG X L, NING M G. The past, present and future of pressure hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2001, 20(3):165-166.
- [12] 蒋开喜. 加压湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2016:1-10.
JIANG K X. Pressure hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016:1-10.
- [13] 刘大星. 我国铜湿法冶金技术的进展[J]. 有色金属(矿山部分), 2002, 54(3):5-9.
LIU D X. Progress of hydrometallurgical technology of copper in China [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2002, 54(3):5-9.
- [14] 魏昶,樊刚,李旻廷,等. 在压力场下从石煤中氧化转化浸出钒的方法:CN1904092A[P]. 2007-01-31.

- WEI C, FAN G, LI M T, et al. Leaching method of vanadium from stone coal by oxidation conversion under pressure field:CN1904092A[P]. 2007-01-31.
- [15] 张延安, 牟望重, 豆志河, 等. 一种利用含钒铁转炉渣的湿法提钒方法:CN101967563B[P]. 2011-02-09.
ZHANG T A, MOU W Z, DOU Z H, et al. A method for extracting vanadium by wet process using vanadium bearing chine converter slag:CN101967563B[P]. 2011-02-09.
- [16] 张延安, 田磊, 吕国志, 等. 一种可在线测量加压湿法体系电位的高压反应釜:CN105126702B[P]. 2017-09-05.
ZHANG T A, TIAN L, LYU G Z, et al. A high pressure reactor that can measure the potential of pressurized wet system online: CN105126702B [P]. 2017-09-05.
- [17] BADGER A E, ABDE A. Note on the formation of kaolin minerals from feldspar[J]. *Journal of Geology*, 1932, 40(8):745-747.
- [18] DE KIMPE C R, FRIPIAT J J. Kaolinite crystallization from H-exchanged zeolites[J]. *American Mineralogist*, 1968, 53(1/2):216-230.
- [19] SAKIYAMA M, MITSUDA T. Hydrothermal reaction between C-S-H and kaolinite for the formation of tobermorite at 180 °C [J]. *Cement & Concrete Research*, 1977, 7(6):681-685.
- [20] 唐勇, 邓科, 张定明. 盐酸法人造金红石生产技术[J]. *氯碱工业*, 2014, 50(6):22-26.
TANG Y, DENG K, ZHANG D M. Production technologies of synthetic rutile from hydrochloric acid[J]. *Chlor-Alkali Industry*, 2014, 50(6):22-26.
- [21] 程虎民, 马季铭, 赵振国, 等. 纳米 SnO₂ 的水热合成[J]. *高等学校化学学报*, 1996, 17(6):833-837.
CHENG H M, MA J M, ZHAO Z G, et al. Hydrothermal synthesis of nanosized SnO₂ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1996, 17(6):833-837.
- [22] ROBERSON H E, REYNOLDS I R C, JENKINS D M. Hydrothermal synthesis of corrensite; a study of the transformation of saponite to corrensite[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1999, 47(2):212-218.
- [23] KAYA C, HE J Y, GU X, et al. Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2002, 54(1/2):37-49.
- [24] CHEN Z Z, SHI E W, LI W J, et al. Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl₂O₄ pigment[J]. *Materials Letters*, 2002, 55(5):281-284.
- [25] MOUSAVAND T, OHARA S, UMETSU M, et al. Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 40(3):397-401.
- [26] 赵娟, 刘云清, 刘常青, 等. 水热法合成硅孔雀石的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(6):48-50.
ZHAO J, LIU Y Q, LIU C Q, et al. Study on hydrothermal synthesis of chrysocolla[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2013(6):48-50.
- [27] 张延安, 吕国志, 刘燕, 等. 基于钙化—碳化转型溶出中低品位铝土矿中氧化铝的方法:CN102757073B[P]. 2014-06-18.
ZHANG T A, LYU G Z, LIU Y, et al. Method of dissolving alumina from middle and low grade bauxite based on calcification and carbonization transformation: CN102757073B[P]. 2014-06-18.
- [28] 张延安, 吕国志, 刘燕, 等. 一种消纳拜耳法赤泥的方法:CN102757060A[P]. 2012-10-31.
ZHANG T A, LYU G Z, LIU Y, et al. A method of consuming Bayer red mud: CN102757060A [P]. 2012-10-31.
- [29] 朱小峰, 张延安, 王艳秀, 等. 钙化—碳化法利用中低品位铝土矿生产氧化铝的实验研究[J]. *材料与冶金学报*, 2015, 14(3):182-192.
ZHU X F, ZHANG T A, WANG Y X, et al. Experimental study on calcification-carbonation process for alumina production by using mid-low grade bauxite[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2015, 14(3):182-192.
- [30] ZHANG T A, ZHU X F, LV G Z, et al. Calcification-carbonation method for alumina production by using low-grade bauxite[C]//TMS 2013; Light Metals 2013. San Antonio, TX, U. S., 2013:233-238.
- [31] 朱小峰. 钙化—碳化法处理中低品位三水铝石矿及赤泥的基础研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
ZHU X F. Basic research on the treatment of medium and low grade bauxite ore and red mud by calcification and carbonization method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [32] 郭芳芳. “钙化-碳化法”处理拜耳法赤泥的研究[D]. 沈阳:东北大学, 2015.
GUO F F. Study on treatment of Bayer red mud by calcification and carbonization method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [33] 田磊. 闪锌矿富氧加压浸出过程的基础研究[D]. 沈阳:东北大学, 2017.
TIAN L. Basic research on oxygen rich pressure leaching process of sphalerite [D]. Shenyang: Northeastern

- University, 2017.
- [34] LI X S, XIE B. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 19(7): 595-601.
- [35] 尹丹凤, 彭毅, 孙朝晖, 等. 攀钢钒渣钙化焙烧影响因素研究及过程热分析[J]. *金属矿山*, 2012, 41(4): 91-94.
YIN D F, PENG Y, SUN Z H, et al. Study on influencing factors and process thermal analysis of calcified roasting of vanadium slag in Panzhihua Iron and Steel[J]. *Metal Mine*, 2012, 41(4): 91-94.
- [36] 张莹. 转炉钒渣无焙烧酸浸液中提钒技术的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
ZHANG Y. Study on vanadium extraction technology from roastless acid-leaching solution of vanadium slag in converter[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [37] 张延安, 吕国志, 刘燕, 等. 一种钛白废酸综合利用的方法: CN104178632B[P]. 2016-06-22.
ZHANG T A, LYU G Z, LIU Y, et al. A method for comprehensive utilization of white waste acid: CN104178632B[P]. 2016-06-22.
- [38] B H 拉斯科林. 湿法冶金[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1984: 38-79.
LASCOLLIN B H. *Hydrometallurgy* [M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 1984: 38-79.
- [39] 李洪桂. 湿法冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 137-145.
LI H G. *Hydrometallurgy* [M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 137-145.
- [40] 王吉坤, 周廷熙. 硫化锌精矿加压酸浸技术及产业化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 14-23.
WANG J K, ZHOU T X. *Pressure acid leaching technology and industrialization of zinc sulfide concentrate*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 14-23.
- [41] 谢刚. 加压湿法冶金及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2021: 1-3.
XIE G. *Pressure hydrometallurgy and its application*[M]. Beijing: Science Press, 2021: 1-3.