

HUAXUE XUANKUANG

化字选矿

(第2版)

黄礼煌 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

化 学 选 矿

(第 2 版)

黄礼煌 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2012

内 容 提 要

本书是在第1版的基础上作了一定的增删和修改,系统地论述了化学选矿的基本原理及其应用,主要阐述了矿物原料的分解方法和相关设备,论述了浸出溶液净化和析出化学精矿的方法、原理、工艺和应用,介绍了钨、铀、铜、金、铝、钼、铌等矿物原料及难选中矿、离子吸附型稀土矿、非金属矿物原料的化学选矿方法和生产实践。

本书主要供从事矿物加工(选矿)生产、科研、管理和教学的科技人员、职工和大中专院校师生使用参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学选矿/黄礼煌编著. —2版. —北京:冶金工业出版社, 2012. 4

ISBN 978-7-5024-5811-9

I. ①化… II. ①黄… III. ①化学—应用—选矿
IV. ①TD925. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 047221 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjehs@cnmip.com.cn

责任编辑 徐银河 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5811-9

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销
1990 年 6 月第 1 版, 2012 年 4 月第 2 版, 2012 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 29.75 印张; 723 千字; 463 页

89.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

第2版前言

1971年，我们在广东矿冶学院（现广东工业大学）选矿专业设立化学选矿必修课，并编写了专题讲义。1980年，在全国率先编写了我国第一部《化学选矿》讲义。1983年初，作者调南方冶金学院（现江西理工大学）任教，同年全面修改补充了该讲义。后经多方征求意见和多年教学实践，1989年再次修改、补充后交冶金工业出版社，1990年6月，我国首部《化学选矿》专著面世。

《化学选矿》面世至今已20年，我国的化学选矿无论在生产实践、教学和科学研究等方面均获得了长足的进步和发展，这期间收到了许多反馈的信息和极其宝贵的建议，强烈要求修订《化学选矿》。

作者根据我国化学选矿的现状和发展趋势，对第1版的内容进行了较大修改、补充和增删。对矿物原料浸出进行了改写，补充了相关内容，将化学沉淀法及金属沉积法净化、生产化学精矿两章改写为难溶盐沉淀法净化和生产化学精矿、化学还原沉淀法净化和生产化学精矿、电化学还原沉积法回收和提纯金属三章；对硫脲法提金进行改写和充实；补充了铝矿物原料的化学选矿，以适应和满足生产发展的需求；对其他章节的内容也进行了相应的充实和增删。全书由第1版的42万字增至第2版的70余万字，在理论阐述和生产应用方面均有所加强。

这次修订第2版，虽然根据有关资料和本人在教学及科研实践中的成果，对相关内容进行了补充、修订和完善，但书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

趁此机会，对提出宝贵意见和提供资料的同行、专家、学者和冶金工业出版社表示衷心的感谢。对给我热情支持和鼓励，并帮助做了大量文字整理工作的曾志华同志致以真诚的谢意！

黄礼煌

2011年7月于江西理工大学

第 1 版前言

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—富矿愈来愈少,其开采量所占比重愈来愈小;嵌布粒度细、品位低的难选复合矿的开采量愈来愈大,其所占比例愈来愈大。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愈来愈高。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愈来愈大的压力,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,结合近十几年来进行“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》。

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

0 绪论	1
1 矿物原料的焙烧	5
1.1 焙烧的理论基础	5
1.2 氧化焙烧与硫酸化焙烧	6
1.3 还原焙烧	12
1.3.1 弱磁性贫铁矿石的还原磁化焙烧	15
1.3.2 粒铁法	17
1.3.3 含镍红土矿的还原焙烧	18
1.4 氯化焙烧	20
1.5 钠盐烧结焙烧	30
1.5.1 钠盐烧结焙烧	30
1.5.2 从钒钛磁铁矿中提取钒	31
1.6 煅烧	32
2 矿物原料浸出	35
2.1 概述	35
2.2 浸出过程的热力学	37
2.2.1 常压一般浸出	37
2.2.2 常压配合浸出	41
2.2.3 热压浸出	43
2.2.4 电化学浸出	45
2.2.5 细菌浸出	45
2.3 浸出过程的动力学	46
2.3.1 浸出速度的控制步骤	46
2.3.2 内扩散阻力小时的浸出速度方程	46
2.3.3 内扩散阻力大时的浸出速度方程	49
2.3.4 影响浸出率与浸出速度的主要因素	50
2.4 常压一般浸出	53
2.4.1 水浸	53
2.4.2 常压酸法浸出	53
2.4.3 常压碱浸	62
2.4.4 常压盐浸	63

2.5 常压配合浸出	64
2.5.1 碱性配合浸出	64
2.5.2 酸性配合浸出	70
2.6 热压浸出	75
2.6.1 热压无氧浸出	75
2.6.2 热压氧酸浸	76
2.6.3 热压氧碱浸	82
2.7 电化学浸出	83
2.7.1 电氯化浸金	83
2.7.2 电氯化-树脂矿浆法提取金	84
2.7.3 硫脲浸出-矿浆电积一步法提取金	84
2.8 细菌浸出	85
2.8.1 概述	85
2.8.2 细菌浸矿机理	89
2.8.3 细菌的筛选、驯养及浸矿剂的制备与再生	89
2.8.4 细菌浸矿应用实例	91
2.9 浸出工艺	99
2.9.1 浸出方法	99
2.9.2 浸出流程	100
2.9.3 浸出设备与操作	101
3 固液分离	107
3.1 概述	107
3.2 重力沉降分离法	107
3.3 过滤分离法	112
3.4 离心分离法	120
3.5 固液分离工艺	121
3.5.1 凝聚与絮凝	121
3.5.2 真空过滤系统	122
3.5.3 固液分离流程	124
3.5.4 洗涤级数的计算	125
4 离子交换吸附净化法	129
4.1 概述	129
4.2 离子交换树脂	130
4.2.1 物理性能	136
4.2.2 化学性能	137
4.3 离子交换吸附的化学过程	140
4.4 活性炭及其吸附机理	145

4.4.1 吸附净化法	145
4.4.2 活性炭及其性能	146
4.4.3 活性炭的吸附机理	147
4.5 离子交换吸附工艺	148
4.5.1 树脂的选用	148
4.5.2 树脂的预处理	149
4.5.3 吸附方法	149
4.5.4 树脂中毒及其处理方法	154
5 有机溶剂萃取净化法	155
5.1 概述	155
5.2 萃取剂及萃取机理	157
5.2.1 酸性配合萃取	157
5.2.2 离子缔合萃取	161
5.2.3 中性配合萃取	164
5.2.4 协同萃取	166
5.3 影响萃取过程的主要因素	173
5.3.1 萃取剂	173
5.3.2 稀释剂	173
5.3.3 添加剂	174
5.3.4 水相的离子组成	174
5.3.5 水相 pH 值	175
5.3.6 盐析剂	176
5.3.7 配合剂	177
5.3.8 操作与设备	177
5.4 萃取工艺	177
5.4.1 萃取流程	177
5.4.2 溶剂处理	183
5.4.3 萃取过程的乳化和三相	185
5.4.4 萃取设备	186
5.4.5 萃取过程的控制与操作	189
6 难溶盐沉淀法净化和生产化学精矿	190
6.1 概述	190
6.2 分步水解法	190
6.3 氧化水解法	193
6.4 配合水解法	195
6.5 难溶盐沉淀法	196
6.6 载体共沉淀与后沉淀	201

6.6.1	表面吸附共沉淀	201
6.6.2	生成混晶或固溶体的共沉淀	201
6.6.3	吸留及包裹共沉淀	202
6.6.4	后沉淀现象	202
7	化学还原沉淀法净化和生产化学精矿	203
7.1	概述	203
7.2	金属置换还原沉淀法	203
7.2.1	金属置换还原沉淀原理	203
7.2.2	影响金属置换的主要因素	205
7.2.3	金属置换工艺	207
7.3	气体还原沉淀法	209
7.3.1	高压氢还原沉淀法	209
7.3.2	二氧化硫还原沉淀法	215
7.4	无机物还原沉淀法	215
7.4.1	无机物还原沉淀原理	215
7.4.2	无机物还原沉淀法的应用	216
7.5	有机物还原沉淀法	218
7.5.1	水合联胺还原沉淀法	218
7.5.2	甲酸还原沉淀法	220
7.5.3	草酸还原沉淀法	222
8	电化学还原沉积法回收和提纯金属	224
8.1	概述	224
8.2	电化学还原沉积过程的有关术语	224
8.2.1	电极电位	224
8.2.2	分解电压	225
8.2.3	极化现象和超电压	226
8.2.4	析出电位和溶解电位	226
8.2.5	电流效率 η_i	229
8.2.6	电能效率	230
8.2.7	槽电压	230
8.3	金属电沉积过程的主要影响因素	230
8.3.1	电极材料	230
8.3.2	电解液组成	231
8.3.3	电流密度与槽电压	231
8.3.4	电解液温度	232
8.3.5	极间距	232
8.3.6	电解液循环速度 (搅拌强度)	232

8.3.7 添加剂	232
8.4 从浸出液中电积回收金属（不溶阳极电积）	232
8.4.1 电积铜	232
8.4.2 电积锌	241
8.4.3 电积金	251
8.5 熔盐电积和非水溶液电积	257
8.6 水溶液电解提纯金属（电解提纯）	257
8.6.1 电解提纯铜	257
8.6.2 电解提纯铅	263
8.6.3 电解提纯金	266
8.6.4 电解提纯银	270
9 物理选矿法净化和生产化学精矿	276
9.1 概述	276
9.2 焙烧渣和浸出渣的处理	276
9.3 浸出—沉淀—浮选工艺	279
9.4 离子浮选	282
10 钨矿物原料的化学选矿	286
10.1 概述	286
10.2 钨粗精矿除杂	286
10.3 低品位钨矿物原料的化学处理	288
10.3.1 原料准备	288
10.3.2 矿物分解	289
10.3.3 浸出液的净化	294
10.3.4 生产化学精矿	297
11 铀矿物原料的化学选矿	302
11.1 概述	302
11.2 铀矿石浸出	305
11.2.1 稀硫酸浸出	305
11.2.2 碳酸盐溶液浸出	306
11.3 铀浸出液的净化	307
11.3.1 离子交换净化法	307
11.3.2 溶剂萃取净化法	310
11.4 铀化学精矿的生产	316
11.4.1 从酸性含铀溶液中沉淀铀	317
11.4.2 从碱性含铀溶液中沉淀铀	317

12 铜矿物原料的化学选矿	320
12.1 概述	320
12.2 酸法浸出铜矿物原料	320
12.2.1 一般酸法浸出	321
12.2.2 细菌浸出	322
12.3 氨浸铜矿物原料	323
12.4 高价盐浸出铜矿物原料	326
12.4.1 氯化铁浸出法	326
12.4.2 氯化铜浸出法	329
12.5 离析-浮选法	331
12.5.1 两段离析工艺	331
12.5.2 一段离析工艺	333
13 金矿物原料的化学选矿	338
13.1 概述	338
13.2 混汞法提金	339
13.3 含包体金的硫化矿精矿的预处理	343
13.4 氰化法提金	343
13.5 硫脲法提金	350
13.5.1 概述	350
13.5.2 硫脲的基本特性	350
13.5.3 硫脲溶金和沉金的化学过程	351
13.5.4 硫脲溶金的主要影响因素	352
13.5.5 试验研究与应用	354
13.6 炭浆法和矿浆树脂法提金	361
13.6.1 炭浆法	361
13.6.2 矿浆树脂法	363
13.7 高温氯化挥发法提金	365
14 铝矿物原料的化学选矿	367
14.1 概述	367
14.2 铝矿物原料与铝土矿浸出	367
14.2.1 铝矿物原料	367
14.2.2 氧化铝矿物的浸出	368
14.2.3 苛性碱铝酸钠溶液的稳定性	370
14.2.4 杂质在浸出过程中的行为	372
14.2.5 铝土矿浸出反应器	375
14.3 拜耳法生产氧化铝	380
14.3.1 拜耳法生产氧化铝的原则工艺流程	380

14.3.2 平果铝厂的生产实践	381
14.4 碱石灰烧结法生产氧化铝	386
14.4.1 碱石灰烧结法生产氧化铝的原则工艺流程	386
14.4.2 碱石灰烧结	387
14.4.3 烧结熟料的浸出	388
14.4.4 粗液脱硅	393
14.4.5 铝酸钠溶液的碳酸化分解	395
14.4.6 晶种分解	399
14.4.7 氢氧化铝沉淀的分级、过滤、洗涤和煅烧	404
14.5 联合法生产氧化铝	407
14.5.1 并联法生产氧化铝	407
14.5.2 串联法生产氧化铝	408
14.5.3 混联法生产氧化铝	409
14.6 生产氧化铝的其他方法	410
14.6.1 石灰石烧结法	410
14.6.2 热压无氧浸出法	411
14.6.3 酸法生产氧化铝	412
14.6.4 以明矾石为原料生产氧化铝	414
14.7 氧化铝的电解	416
14.7.1 简史	416
14.7.2 电解槽	417
14.7.3 电解槽配置与厂房要求	421
14.7.4 炭素阳极、冰晶石及氟化盐的制备	421
14.7.5 铝电解	428
14.8 废铝的再生回收	432
14.8.1 处理回收各种废铝的原则工艺流程	432
14.8.2 废铝分类	432
14.8.3 铝废料的处理	432
14.8.4 废铝回收实例	433
14.9 铝生产过程中的三废治理与综合回收	434
14.9.1 氧化铝生产过程中的三废治理	434
14.9.2 铝电解厂的烟气净化	435
14.9.3 氧化铝生产过程中的综合回收	436
15 钽铌矿物原料的化学选矿	439
15.1 概述	439
15.2 低品位钽铌矿物原料的富集	439
15.3 钽铌富集物的分解与分离	443

16 难选中矿的化学选矿	446
16.1 钨中矿的化学选矿.....	446
16.2 铋中矿的化学选矿.....	447
16.3 难选锡中矿的化学选矿.....	449
17 离子吸附型稀土矿的化学选矿	451
17.1 概述.....	451
17.2 离子吸附型稀土矿的化学选矿.....	452
17.3 混合型稀土风化壳矿石的选别.....	459
18 非金属矿物原料的化学选矿	461
18.1 石墨精矿的化学处理.....	461
18.2 金刚石精矿的化学处理.....	461
18.3 高岭土精矿的化学选矿除杂.....	462
18.4 磷矿的化学选矿.....	462
参考文献	463

0 绪 论

近几十年来,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,其方法和工艺也日益完善。

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。化学选矿处理的矿物原料,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 0.2 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

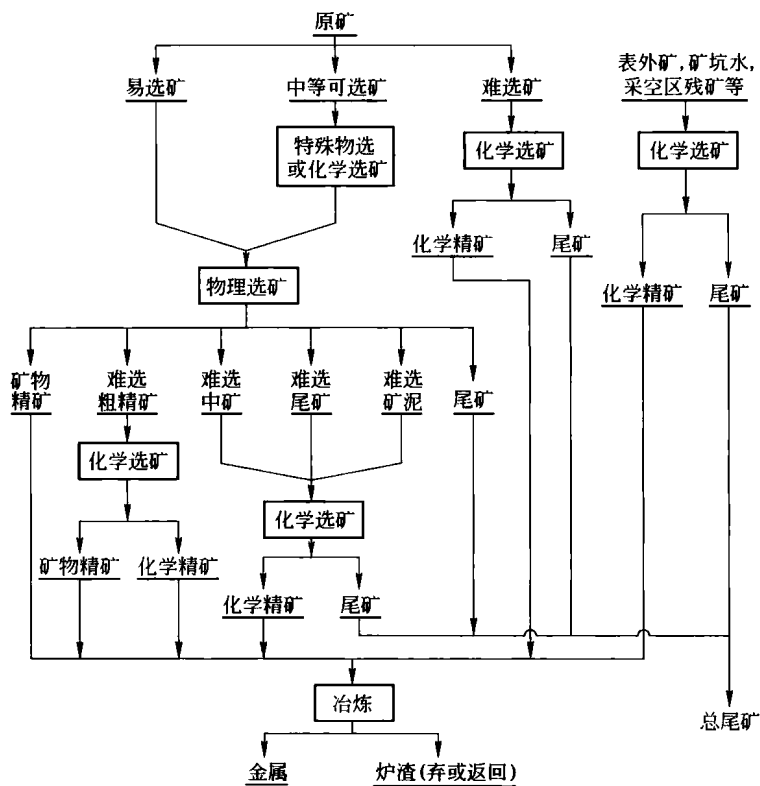


图 0.1 化学选矿与物理选矿及冶炼关系图

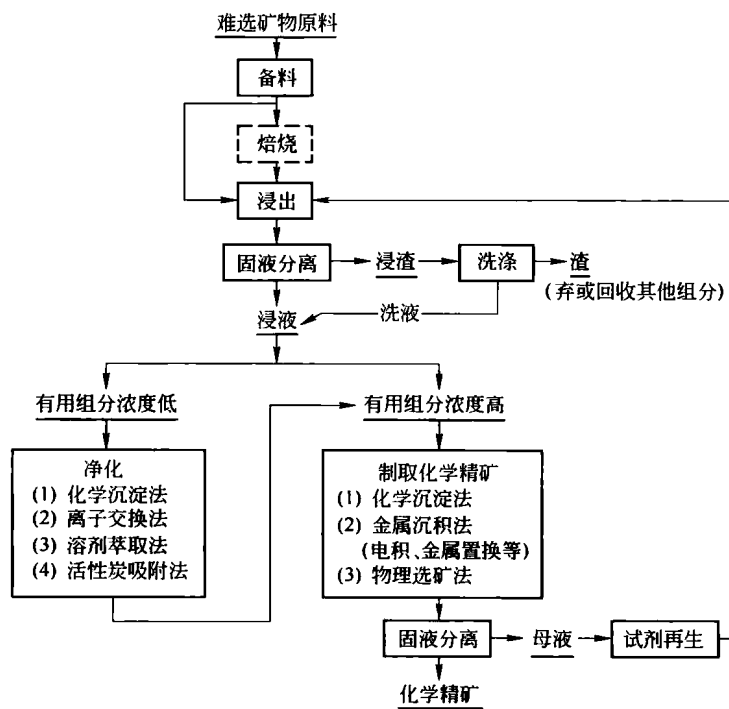


图 0.2 化学选矿的原则流程图

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，可根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：可根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。可采用相应的方法从浸出液和浸出渣中回收有用组分。

(4) 固液分离：采用沉降倾析、过滤和分级等方法处理浸出矿浆，以获得供后续处理的澄清溶液或含少量细矿粒的稀矿浆。固液分离的方法除用于处理浸出矿浆外，还常用于化学选矿的其他作业，使沉淀悬浮物与溶液分离。

(5) 浸出液的净化：为了获得高品位的化学精矿，浸出液常采用化学沉淀法、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，以提高化学选矿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学选矿作业之前,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,还应同时考虑化学选矿过程的三废处理问题。