



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

矿物化学处理

李正要 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

矿物化学处理

李正要 主编

邹安华 傅平丰 寇珏 副主编

北京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书以矿物化学处理过程的基本作业为主线,系统地论述了矿物化学处理的基本原理、方法、工艺及相关设备等。内容主要包括矿物原料的焙烧、矿物原料的浸出、固液分离、离子交换与吸附、溶剂萃取、化学沉淀、氰化浸出和微生物浸矿等,并以难处理铁矿石、难处理金矿石、难选氧化铜等作为典型实例,介绍了矿物化学处理在生产中的广泛应用。

本书既可作为高等院校矿物加工工程专业及相关专业的教学用书,也可供从事复杂难处理矿石加工利用工作的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

矿物化学处理/李正要主编. —北京:冶金工业出版社, 2015.5

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6914-6

I. ①矿… II. ①李… III. ①化学—应用—选矿—高等学校—教材 IV. ①TD925.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第100157号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp. com. cn

责任编辑 杨秋奎 加工编辑 李维科 美术编辑 杨帆

版式设计 孙跃红 责任校对 禹蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6914-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2015年5月第1版,2015年5月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;14.5印张;349千字;222页

38.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

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

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

矿产资源的开发利用是国民经济和社会发展的重要物质基础，矿物加工工程是矿产资源开发利用的一个重要学科。随着矿产资源的不断开发和利用，易选矿越来越少，“贫”、“杂”、“细”的难选矿越来越多，常规的物理选矿方法越来越不适用，往往需要通过化学处理的方法才能实现难处理矿石的加工利用。矿物化学处理作为矿物加工领域内复杂难分选矿物物料加工利用的新方法，经过多年的不断研究和实践，得到了迅速的发展，其应用范围越来越广。目前在高等院校矿物加工工程专业的课程设置中，矿物化学处理已成为一门必修课程。为适应矿物化学处理的发展和培养专业技术人才的需要，编者积多年教学和科研实践之经验，编写了这本书，旨在使学生通过学习矿物化学处理的基本原理、方法和工艺等，掌握复杂难处理矿石加工利用的新方法和新技术，培养其分析及解决实际问题的能力。

本书共分9章，内容分别为绪论、矿物原料的焙烧、矿物原料的浸出、固液分离、离子交换和吸附、溶剂萃取、化学沉淀、氰化浸出和微生物浸矿等。文中还针对一些矿物化学处理方法列举了典型的应用实例。

本书第1章、第3章、第5章、第8章和第9章由李正要编写；第2章和第7章由邹安华编写；第4章由寇珏编写；第6章由傅平丰编写。全书由李正要担任主编，邹安华、傅平丰和寇珏担任副主编，负责全文的统一整理和校核。

本书编写过程中编者参阅了许多国内外同行、生产企业的相关资料和成果，本书的编写与出版得到了北京科技大学教材建设基金的资助，在此一并表示衷心感谢！

由于编者水平所限，书中不当之处，诚望读者批评指正。

编 者
2015年3月

目 录

1 绪论	1
2 矿物原料的焙烧	3
2.1 概述	3
2.2 焙烧的基本理论	3
2.2.1 焙烧过程的热力学	3
2.2.2 焙烧过程的动力学	6
2.3 还原焙烧	6
2.3.1 用固体碳还原金属氧化物	7
2.3.2 用 CO 还原金属氧化物	8
2.4 氧化焙烧和硫酸化焙烧	12
2.4.1 焙烧过程的基本反应	12
2.4.2 应用	17
2.5 氯化焙烧和氯化离析	19
2.5.1 氯化焙烧	19
2.5.2 氯化离析	26
2.6 煅烧	27
2.7 加盐焙烧	28
2.8 工业焙烧设备	30
2.8.1 回转窑	30
2.8.2 多膛焙烧炉	31
2.8.3 沸腾焙烧炉	32
2.8.4 竖炉	33
复习思考题	34
3 矿物原料的浸出	36
3.1 概述	36
3.2 浸出过程的理论基础	37
3.2.1 浸出过程的热力学	37
3.2.2 浸出过程的动力学	44
3.3 酸浸	47
3.3.1 简单酸浸	47
3.3.2 氧化酸浸	49

3.3.3 还原酸浸	51
3.3.4 热压氧酸浸	52
3.4 碱浸	52
3.4.1 氨浸	52
3.4.2 碳酸钠浸出	53
3.4.3 氢氧化钠浸出	54
3.4.4 硫化钠浸出	54
3.5 盐浸	55
3.5.1 氯化钠浸出	55
3.5.2 高价铁盐浸出	55
3.6 浸出工艺及设备	56
3.6.1 浸出工艺	56
3.6.2 浸出设备	57
复习思考题	60
4 固液分离	61
4.1 概述	61
4.2 重力沉降分离	61
4.2.1 重力沉降理论	61
4.2.2 重力沉降设备	66
4.3 过滤分离	69
4.3.1 过滤速度基本方程	69
4.3.2 过滤设备	71
4.4 离心分离	78
4.4.1 三足式沉降离心机	79
4.4.2 螺旋卸料离心机	79
复习思考题	80
5 离子交换与吸附	81
5.1 概述	81
5.2 离子交换	82
5.2.1 离子交换树脂	82
5.2.2 离子交换的基本原理	85
5.2.3 离子交换工艺及设备	89
5.3 活性炭吸附	95
5.3.1 活性炭的性质	95
5.3.2 活性炭吸附的基本原理	97
复习思考题	99
6 溶剂萃取	100
6.1 概述	100

6.2 萃取剂和萃取机理	102
6.2.1 萃取剂	102
6.2.2 酸性配合萃取	105
6.2.3 离子缔合萃取	108
6.2.4 协同萃取	109
6.2.5 中性配合萃取	111
6.3 影响萃取过程的因素	112
6.3.1 萃取剂	112
6.3.2 稀释剂	113
6.3.3 添加剂	113
6.3.4 水相的离子组成	113
6.3.5 水相 pH 值	113
6.3.6 盐析剂	114
6.3.7 配合剂	115
6.4 萃取工艺及设备	115
6.4.1 萃取工艺	115
6.4.2 萃取设备	119
复习思考题	122
7 化学沉淀	123
7.1 概述	123
7.2 离子沉淀	123
7.2.1 水解沉淀	123
7.2.2 硫化物沉淀	127
7.2.3 其他难溶盐沉淀	129
7.2.4 离子沉淀的工艺及应用	130
7.3 置换沉淀	132
7.3.1 置换沉淀原理	132
7.3.2 影响金属置换过程的因素	135
7.3.3 置换沉淀的设备	136
复习思考题	138
8 氰化浸出	139
8.1 概述	139
8.2 氰化浸出的基本原理	139
8.2.1 氰化浸出的基本理论	139
8.2.2 氰化浸出热力学	140
8.2.3 氰化浸出动力学	142
8.3 影响氰化浸出的因素	145
8.3.1 矿浆 pH 值	145

8.3.2	氰化物和氧的浓度	145
8.3.3	温度	146
8.3.4	矿浆黏度	147
8.3.5	粒度和形状	147
8.3.6	浮选药剂	148
8.3.7	搅拌	149
8.3.8	伴生矿物的影响	149
8.4	氰化浸出中金银的回收	151
8.4.1	活性炭吸附法	151
8.4.2	离子交换树脂法	161
8.4.3	锌置换法	164
8.5	氰化工艺	170
8.5.1	堆浸	170
8.5.2	CCD 法	176
8.5.3	炭浆法 (CIP 法和 CIL 法)	186
8.5.4	树脂矿浆法	191
	复习思考题	193
9	微生物浸矿	194
9.1	概述	194
9.2	浸矿微生物	194
9.2.1	浸矿微生物的种类和特性	194
9.2.2	浸矿微生物的采集、分离和保藏	196
9.3	微生物浸矿的理论	198
9.3.1	微生物代谢铁和硫的机理	198
9.3.2	微生物浸出的机制	199
9.3.3	金属硫化矿生物浸出途径	200
9.3.4	微生物浸矿的动力学	201
9.4	影响微生物浸出过程的因素	204
9.4.1	微生物性质	205
9.4.2	矿石的性质	205
9.4.3	环境条件	206
9.5	微生物浸矿的应用	211
9.5.1	难处理金矿石的生物氧化	211
9.5.2	铜矿石的生物浸出	216
9.5.3	铀矿石的生物浸出	219
	复习思考题	221
	参考文献	222

1 绪 论

重选、浮选、磁选和电选等（统称为物理选矿）是利用矿物物理性质或矿物表面化学性质进行分离和富集有价元素的方法。物理选矿的共同特点是没有改变待选别矿物的结构或化学组成，且要求待选别矿物要单体解离，因此适合处理嵌布粒度粗、易解离、嵌布状态简单的富矿或易选矿。随着矿产资源的不断开发，富矿和易选矿资源日益减少，而储量大、品位低、嵌布粒度细、结合形态复杂的“难选矿”越来越多。工业生产实践证明，处理这些“难选矿”单独使用重选、浮选、磁选和电选，或这几种方法联合使用，选别指标都不理想，导致大量矿物资源白白损失。尤其从二次资源（尾矿、冶炼渣、烟尘等）中回收有价物质时，物理选矿方法越来越不适用。

一边是世界性矿物资源的短缺，而另一边是难处理的“呆矿”储量巨大，这一矛盾的出现促使科学工作者进行了大量的技术研究。科学研究和工程实践证明，单独采用矿物化学处理的方法或将矿物化学处理与重选、浮选、磁选等方法联合，是有效分离和富集“贫”、“杂”、“细”矿物原料的重要技术途径。

矿物化学处理是以矿物原料为对象，利用化学方法改变矿物的结构或化学组成，然后采用相应方法使目的组分得以分离和富集的矿物加工方法。

矿物化学处理与物理选矿的处理对象都是矿物原料，目的都是使组分富集、分离及综合利用矿物资源，得到的精矿一般都需送冶炼工段进一步处理。物理选矿是基于矿物物理性质的差异而进行的选别，选别过程中不改变矿物组成（赋存状态）；而矿物化学处理是基于矿物形态组分的化学性质差异，在矿物化学处理过程中，改变矿物的组成。矿物化学处理应用范围比物理选矿法更广，既可以处理难处理矿，还可以处理物理选矿的中间产品等。

矿物化学处理和冶金都是利用化学、物理化学及化工的基本原理解决矿物原料的选冶问题。但一般采用矿物化学处理的矿物原料的有用组分含量低、组成复杂、杂质含量高，加工后的最终产品一般只要满足冶炼工段的要求即可，即和物理选矿一样是为冶炼提供原料。因此，矿物化学处理仍属于富集有用组分的过程，即根据富集有用组分的需要，可与物理选矿法联合使用，可在物理选矿前也可在中间或最后进行，对某些特别难选的矿物原料甚至可以交替使用矿物化学处理和物理选矿。冶炼处理的原料一般是经物理选矿或矿物化学处理后的精矿，其有用组分含量高，精矿组成简单，冶炼的最终产品是可供用户使用的纯金属等。

根据待处理矿物原料的不同，矿物化学处理的方法有很多，如直接浸出、焙烧—磁选、浸出—萃取等。就比较普遍应用的矿物化学处理过程而言，一般包括以下六个主要作业：

（1）原料准备。对物料进行破碎、筛分、磨矿、分级等加工，目的是使物料满足下一作业的粒度要求，有时还可能预先除去一些有害杂质或使目的矿物预先富集等。

(2) 焙烧。根据物料情况进行氧化焙烧、还原焙烧或氯化焙烧等，目的是为了改变原料的化学组成或结构，使目的组分转变为容易物理选矿或有利于浸出的形态，为下一作业做准备。焙烧的产物有焙砂、干尘、湿法收尘液和泥浆等。

(3) 浸出。浸出阶段是根据物料的性质及工艺要求，选择合适的浸出剂，使有用组分或杂质组分选择性溶于浸出剂中，将有用组分与杂质组分相分离或使有用组分相互分离。为下一工序从浸出液或浸出渣中回收有用组分创造条件。

(4) 固液分离。为利于后续工艺处理，采用沉降、过滤和分级等方法处理浸出矿浆，实现固液分离，得到在下一作业中要进行进一步处理的澄清液或含少量细矿粒的溶液等。

(5) 净化。常用离子交换吸附法、化学沉淀法或溶剂萃取法等进行净化分离，除去杂质，得到有用组分含量较高的溶液。

(6) 制取化学精矿。采用化学沉淀法、金属置换法或电积法等，从浸出液中提取有用组分制备化学精矿。有时也用炭浆法、矿浆树脂法等直接从浸出矿浆中获得有用成分。

图 1.1 是矿物化学处理过程的基本作业示意图。

随着矿物化学处理的不断研究和实践，矿物化学处理已成功地用于处理许多金属矿物和非金属矿物原料，如金、银、铜、铅、锌、铁、锰、钨、铝、锡、钽、铌、钴、镍、铀、钍、稀土、铝、磷、石墨、金刚石、高岭土等固体矿物原料。还用于从矿坑水、废水及海水中提取某些有用组分。

一个先进的方法或工艺，除了技术上必须先先进外，经济上也必须合理。矿物化学处理虽然在处理低品位、微细粒难选矿物原料等方面是高效的，但也存在着相对成本较高的不足。因而在目前情况下，多是采用矿物化学处理和物理选矿相结合的工艺流程，以期最经济合理地综合利用矿物资源。但随着相关学科（材料、生物化学等）的迅速发展，比如未来耐高温耐腐蚀新材料、超级浸矿微生物（耐高温、耐严寒等）等的出现，矿物化学处理成本相对较高的问题将会得到解决，其应用范围将更加广泛。

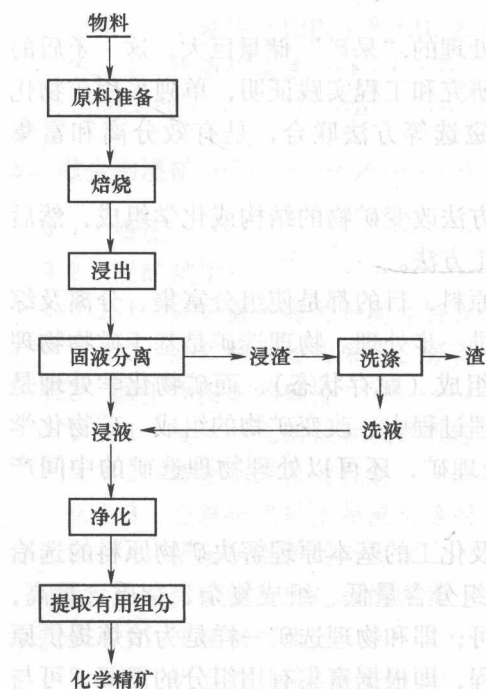


图 1.1 矿物化学处理过程的基本作业示意图

2 矿物原料的焙烧

2.1 概 述

矿物原料的焙烧是在适宜的气氛和低于矿物原料熔点的温度条件下,使矿物原料中目的矿物发生物理和化学变化的工艺过程。焙烧多作为矿物选冶的预处理作业,将目的矿物转变为易浸出或易于物理分选的产物。

根据焙烧过程中各种主要化学反应的不同,可将矿物原料的焙烧分为以下类型:

(1) 还原焙烧。在还原性气氛中矿物原料在低于其熔点的温度下将金属氧化物转变为相应低价金属氧化物或金属的过程。

(2) 氧化焙烧。在氧化性气氛中焙烧硫化矿,使炉气中的氧取代矿物中全部或部分的硫,并最终得到金属氧化物的过程。

(3) 硫酸化焙烧。在焙烧过程中使金属硫化矿或氧化矿转变成具有水溶性的金属硫酸盐。

(4) 氯化焙烧。在氧化性或还原性气氛中,加热矿物原料使其与 Cl_2 或固体氯化剂发生化学反应,生成可溶性金属氯化物或挥发性气态金属氯化物。

(5) 氯化离析。在中性或弱还原性气氛中加热矿物原料,使其中的有价组分与固态氯化剂反应生成挥发性气态金属氯化物,并随即以金属形态沉积于炉料中炭质还原剂表面。

(6) 煅烧。矿物物料加热到低于熔点的一定温度,使其除去所含结晶水、二氧化碳等挥发性物质。

(7) 加盐焙烧。为从矿物原料中提取钒、钨、铬等有价金属,焙烧过程中加入硫酸钠、氯化钠、碳酸钠等添加剂使其生成可溶性的钒酸钠、钨酸钠和铬酸钠等。

2.2 焙烧的基本理论

焙烧过程在工业上能否顺利实施,一要看在给定条件下焙烧过程的主要化学反应能否发生,若能发生又能进行到什么限度,外界条件和物质组成对于焙烧反应有什么影响;二要看焙烧反应能以多大的速度进行,各种条件对于化学反应速度的影响。前者是化学热力学研究的对象,后者属于化学动力学的范畴。

2.2.1 焙烧过程的热力学

2.2.1.1 给定条件下焙烧化学反应进行的方向与限度

焙烧反应是主要发生于固-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式 (2.1) 表示:

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta G^{\ominus} + RT \ln Q \\
 &= -RT \ln K + RT \ln Q \\
 &= RT(\ln Q - \ln K)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

式中 ΔG ——指定条件下的反应过程自由能变化, J/mol;
 $\Delta G^{\ominus}$ ——标准状态下的反应过程自由能变化, J/mol;
 R ——理想气体常数, $R=8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$;
 T ——绝对温度, K;
 Q ——指定条件下, 反应生成物与反应物的活度熵;
 K ——反应平衡常数。

由式 (2.1) 可知:

(1) 当 $Q < K$ 时, 则 $\Delta G < 0$: 正反应可自发进行。

(2) 当 $Q > K$ 时, 则 $\Delta G > 0$: 逆反应可自发进行。

(3) 当 $Q = K$ 时, 则 $\Delta G = 0$: 反应达到平衡状态, 即反应可能达到的限度。

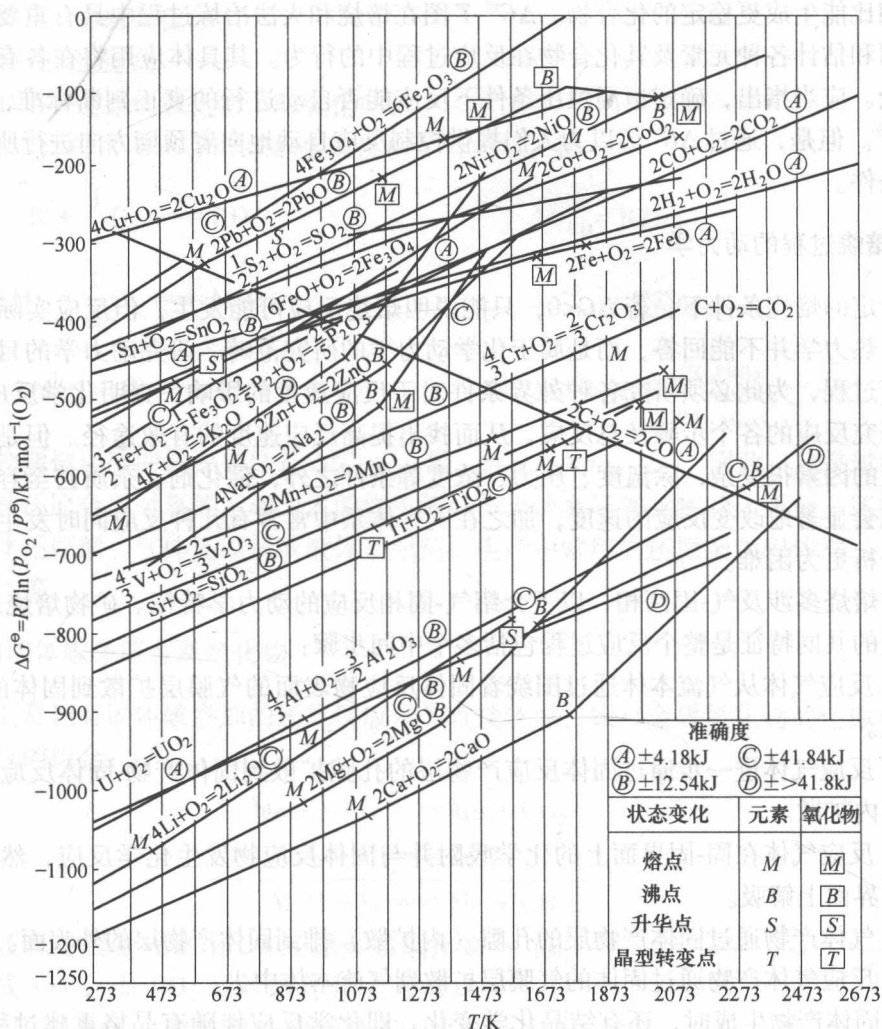
若指定始末态的 $Q > K$, 此时正反应不能自发进行, 但可设法改变这种情况。例如, 可主动改变体系的始末状态, 减小生成物的活度或增大反应物的活度以减小 Q ; 或者改变反应温度以增大 K 值。两种方法均能改变 ΔG 值使其成为负值。可见, 化学反应热力学能指明化学反应的方向。

2.2.1.2 $\Delta G^{\ominus}$ - T 图及其在焙烧过程中的应用

由式 (2.1) 可知, 在等温等压条件下 ΔG 可判别反应在给定条件下自发进行的趋势, ΔG 值愈负则反应自发进行的趋势愈大。同时, ΔG 值中包含了 K 和 Q , 其中平衡常数 K 代表物质的本性, 而 Q 代表给定的反应初始条件。为了客观地比较各种物质化学亲和力的大小 (即物质间发生化学反应的能力), 应当撇开人为给定的条件而仅以代表物质本性的指标作为比较的标准, 即选择参加反应各物质均处于标准状态下的指标来作为比较的标准, 而 $\Delta G^{\ominus}$ 只是温度的函数, 表示在指定温度下物质处于标准状态时反应的自由能变化, 表示了物质的本性, 故可选用 $\Delta G^{\ominus}$ 来比较不同物质在相同条件下自发进行反应的能力。人们已测定了许多稳定单质和化合物的热力学数据, 整理并归纳成热力学数据表格, 并绘成不同的坐标图以表示其间的函数关系。图 2.1 的氧化物 $\Delta G^{\ominus}$ - T 图 (也称 Ellingham 图) 即是其中之一。由图 2.1 可以看出:

(1) 直线的斜率取决于熵变的方向和大小。只要反应物或产物在反应条件下无相变, 则 $\Delta G^{\ominus}$ - T 曲线都是直线; 若有相变, 则直线的斜率将改变, 即直线出现转折后变为折线。参加反应的金属在熔点处, 由固体变为液体, 熵变的绝对值和斜率稍有增加, 直线稍微向上弯折; 而在沸点处由固体变为气体, 熵变的绝对值和斜率增加很多, 直线明显地向上弯折。但是氧化物在熔点或沸点时, 情况相反, 折线向下弯折。

(2) 在研究的温度范围内 (273~2673K) 各种氧化物的 $\Delta G^{\ominus}$ 都具有不等的负值。所以除 Au 以外, 图 2.1 中所示的各种金属都能自发地被氧气氧化。但是在足以生成氧化物的温度范围内, 直线 (或折线) 穿过 $\Delta G^{\ominus}=0$ 的水平线时, 氧化物将同时发生分解。在 $\Delta G^{\ominus}=0$ 时, 金属被氧化成氧化物与氧化物分解的趋势相等。氧化物生成线与 $\Delta G^{\ominus}=0$ 交点对应的温度为分解温度, 高于分解温度的任何温度都有利于氧化作用的逆反应发生, 也就是温度高于分解温度时, 氧化物会被还原成金属。

图 2.1 氧化物 $\Delta G^\ominus$ -T 图

(3) 在特定温度下, 氧化物生成线靠下的元素可以还原氧化物生成线位于其上面的元素的氧化物, 因为位于下面的元素的氧化物的 $\Delta G^\ominus$ 更低、更稳定。例如在 1273K 下, 铝可以使氧化钒还原, 但钒不能使氧化铝还原。

(4) 两种氧化物生成线相交于特定温度时, 二者在交点两侧不同的温度范围内可以互为还原剂。

(5) 图 2.1 左上方氧化物生成线位于 H_2/H_2O 线以上的氧化物都可以用氢作为还原剂。

(6) C/CO 线朝右下倾斜, 与一系列金属氧化物生成线相交, 对于焙烧有重大意义。凡是其氧化物与 CO 能相交于特定温度的金属, 从理论上来说其氧化物都能在温度高于交点对应的温度下, 被碳还原成金属。

利用热力学数据, 用相同的方法可作出硫化物、氯化物、氟化物等化合物的 $\Delta G^\ominus$ -T

图。这种图形的优点是,在任何一类化合物中可以直观地看出在相同条件下哪些金属与其他金属相比能生成更稳定的化合物。 $\Delta G^{\ominus}-T$ 图在焙烧和火法冶炼过程中具有重要意义,可用来查明和估计各种元素及其化合物在反应过程中的行为。其具体应用将在各有关章节中予以讨论。应当指出,确定恒温恒压条件下反应能否自动进行的真正判断标准,是 ΔG 而不是 $\Delta G^{\ominus}$ 。但是,通过 $\Delta G^{\ominus}$ 可以为人们提供控制反应自动地向着预期方向进行所必须具备的基本条件。

2.2.2 焙烧过程的动力学

在给定的焙烧条件下,若 $\Delta G < 0$,只能说明焙烧反应可能发生,但反应实际进行的速度如何,热力学并不能回答,而是属于化学动力学的研究范畴。研究动力学的目的是为了控制生产过程,为此必须研究各种外界条件对于反应速度的影响,查明化学反应的历程,定量地研究反应的各个步骤及总反应,从而找出提高反应速度的有效途径。但是由于影响反应速度的因素很复杂,除温度、压力、浓度等条件之外,催化剂、杂质甚至容器的材质与形状也会显著地改变反应的速度,加之在同一体系中常常有几种反应同时发生而使对于过程的分析更为困难。

矿物焙烧多涉及气-固两相,以下介绍气-固相反应的动力学特征。矿物焙烧过程中气-固相反应的共同特征是整个过程包括多个中间步骤:

(1) 反应气体从气流本体通过围绕着固体反应物表面的气膜层扩散到固体的外表面,即外扩散。

(2) 反应气体进一步通过固体反应产物层的孔隙扩散到固体产物-固体反应物之间的界面,即内扩散。

(3) 反应气体在固-固界面面上的化学吸附并与固体反应物发生化学反应,然后气体产物从反应界面上解吸。

(4) 气体产物通过固体产物层的孔隙(内扩散)排到固体产物层的外表面。

(5) 反应气体产物通过固体的气膜层扩散到气流本体中去。

在有固体产物生成时,还有结晶化学变化,即化学反应伴随有晶格重建过程。所以,多相反应的动力学是比较复杂的,尤其是在总反应的步骤多且各步骤的速度又相差不大时,每一步骤的速度都对总反应速度有影响。但在通常情况下往往只是某个步骤的速度要比其他步骤速度小得多而成为总反应速度的控制步骤,它决定了总反应的速度。因此必须首先查明在一定条件下的控制步骤,以便采取措施加速总反应速度。

上述诸步骤又可进一步分为两种类型:即气体的扩散和吸附-化学反应。近年来的研究证实,固体反应物与产物的结构参数(如孔隙率、比表面积、微孔的大小与分布等)均对整个焙烧过程的总反应速度有显著影响。

2.3 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。金属氧化物的还原可用式(2.2)表示:



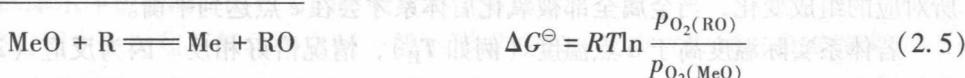
$$\Delta G^{\ominus} = \Delta G_{RO}^{\ominus} - \Delta G_{MeO}^{\ominus} - \Delta G_R^{\ominus} \quad (2.2)$$

式中 MeO——金属氧化物；

R——还原剂；

RO——还原剂氧化物，即氧化产物。

式 (2.2) 可由 MeO 和 RO 的生成反应加合而成，即：



金属氧化物能被还原的必要条件是 $\Delta G^{\ominus} < 0$ ，即： $p_{O_2(RO)} < p_{O_2(MeO)}$ 。因此，凡是对氧的化学亲和力比被还原金属对氧的亲和力大的物质均可作为该金属氧化物的还原剂。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碳、一氧化碳气体和氢气等。

2.3.1 用固体碳还原金属氧化物

生产上常把有固体碳参加的还原反应称为直接还原，碳对金属氧化物的还原可看作是以下两反应的组合：



即该还原过程首先是用 CO 还原金属氧化物 MeO，生成 CO_2 ，而 CO_2 又与碳作用生成 CO，CO 又用于还原 MeO。结果消耗的不是 CO 而是 C，CO 的作用就是将 MeO 中的氧传给固体碳。由于高温下 CO_2 不能稳定存在，故反应 $2MeO + C \rightleftharpoons 2Me + CO_2$ 无实际意义。由反应 (2.6) 和反应 (2.7) 组成的 Me-C-O 体系的平衡图可用如图 2.2 所示的等压平衡线 1、2 来说明。

图 2.2 实际上是由间接还原线 1 和气化反应线 2 组成。两线交点 a 则为在定压下两反应同时达到平衡时的气相组成和温度值，或者说在压力不变时，除了 a 点以外其他任何一点都表示体系处于非平衡状态。因为由这两个反应组成的体系中有三个独立组分及四个相，故自由度 $f = 3 - 4 + 2 = 1$ 。若压力不变，则体系的自由度为零，即体系的四相平衡共存只能在一定温度和一定气相组成条件下达到。

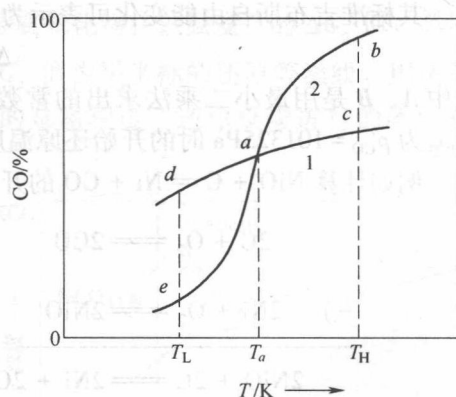


图 2.2 固体碳还原时平衡气相组成与温度的关系

在碳过剩的条件下 Me-O-C 体系是在反应 $C + CO_2 = 2CO$ 的曲线上建立平衡的。若体系温度在交点 a 左侧 (例如 T_L)，碳实际上不能使 MeO 还原，因为反应 (2.6) 的平衡气相组成中 CO 的浓度比反应 (2.7) 高。反应 (2.6) 在 d 点条件下处于平衡状态，但对于反应 (2.7) 来说则 CO 的浓度过剩，故反应 (2.7) 将向 CO 分解方向进行，而使气相中 CO 浓度低于 d 点。这时将会同时发生反应 (2.6) 和反应 (2.7) 的逆反应：



这种反应一直要进行到金属全部被氧化，也就是说，CO 的分解将使气相组成向 e 点所对应的组成变化，当金属全部被氧化后体系才会在 e 点达到平衡。

若体系实际温度高于 a 点温度 (例如 T_H)，情况恰好相反。因为反应 (2.7) 的平衡气相组成中 CO 的浓度比反应 (2.6) 高，即这两个反应无法同时达到平衡。例如体系处于 c 点所示条件下，对于反应 (2.6) 而言虽是平衡状态，但对反应 (2.7) 来说则有 CO_2 过剩，故促使反应 (2.7) 正向进行，使体系中 CO 的浓度增加，这样又破坏了反应 (2.6) 的平衡。若 CO 的浓度高于 c 点所示的组成时，则同时发生反应 (2.6) 和反应 (2.7) 的正反应。该过程一直要进行到 MeO 全部被还原。当 MeO 消失后，过剩碳的气化反应将使气相组成向 b 点转化，最后在 b 点达到平衡。

由上述讨论可见，仅在 a 点所示温度以上，金属氧化物才能被还原。 a 点所对应的温度 T_a 一般称为直接还原开始的温度 (也称理论还原温度)。显然，对于不同的氧化物而言，该温度值不相同；此外，压力能影响曲线 2 的位置，故直接还原的开始温度与压力有关，压力增大，曲线 2 下移，交点温度升高。

固体碳还原金属氧化物的开始还原温度可用以下方法计算。若已知反应：



其标准吉布斯自由能变化可表示为：

$$\Delta G^\ominus = A - BT \quad (2.13)$$

式中 A 、 B 是用最小二乘法求出的常数。当反应处于平衡时，则 $A - BT = 0$ ， $T_{\text{开始}} = A/B$ ， $T_{\text{开始}}$ 为 $p_{CO} = 101325 \text{ Pa}$ 时的开始还原温度。

例如计算 $NiO + C = Ni + CO$ 的开始还原温度，则：

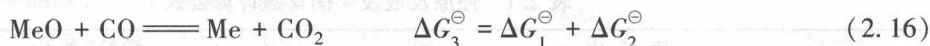
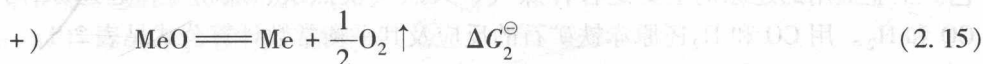
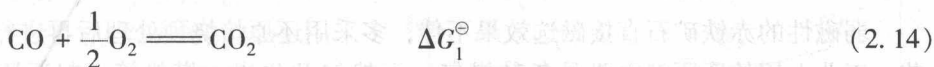


当反应达到平衡时，有 $63500 - 89T = 0$

则 $T_{\text{开始}} = 63500/89 = 713.5 \text{ K}$

2.3.2 用 CO 还原金属氧化物

气体还原剂的优点是易于向矿石的孔隙内扩散，保证还原剂与矿石中的氧化物有较好的接触。用 CO 还原金属氧化物的反应为间接还原反应，可用下列反应式表示：



反应 (2.16) 是在 Me-C-O 三元系中进行的。若 Me 和 MeO 是呈凝聚相存在, 根据相律可知体系的自由度 $f=2$, 它表明平衡气相浓度是关于温度和压力的函数。由于还原反应中 CO 和 CO₂ 的摩尔体积相同, 故压力的影响可不予考虑。

因焙烧过程中金属和其氧化物之间一般不形成液态, 反应 (2.16) 的平衡常数可表示为:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} \quad (2.17)$$

又由反应 (2.16) 可知:

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = -RT \ln K_p \quad (2.18)$$

$$\lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \lg \frac{\% \text{CO}}{\% \text{CO}_2} = \frac{\Delta G_1^\ominus}{2.303RT} + \frac{\Delta G_2^\ominus}{2.303RT} \quad (2.19)$$

当温度给定时, CO 燃烧反应的 $\Delta G_1^\ominus$ 为常数, 故 $\Delta G_1^\ominus / 2.303RT$ 也是常数, 设为 k , 则上式可写作:

$$\lg \frac{\% \text{CO}}{\% \text{CO}_2} = \frac{\Delta G_2^\ominus}{2.303RT} + k \quad (2.20)$$

由图 2.1 或其他热力学数据手册中查出各种金属氧化物在该温度下的 $\Delta G_2^\ominus$ 值, 然后便可做出以 %CO 为纵坐标和用各种金属氧化物的 $\Delta G_2^\ominus$ 值为横坐标的还原等温线。用该等温线可以初步分析比较各种金属氧化物用 CO 还原的难易程度、还原反应进行的条件和限度, 作为选择性还原焙烧的基础。

CO 还原金属氧化物的气相平衡浓度与温度的关系如图 2.3 所示。如果还原反应是放热反应 ($\Delta H < 0$), 则平衡常数 K_p 随温度升高而降低, 即平衡气相中 CO 浓度增大; 若反应是吸热反应 ($\Delta H > 0$), 当体系的温度升高则有利于还原反应进行, 即平衡气相组成中 CO 的百分含量随温度升高而降低。

还原焙烧已经被广泛地应用在生产中, 如赤铁矿石的还原焙烧、含镍红土矿的还原焙烧、精矿除杂、粗精矿精选、强化氧化铜矿浮选等。

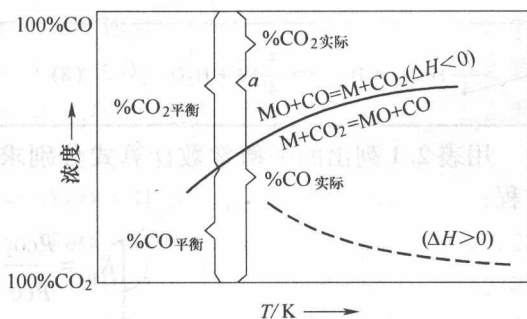


图 2.3 CO 还原金属氧化物时平衡气相组成与温度的关系