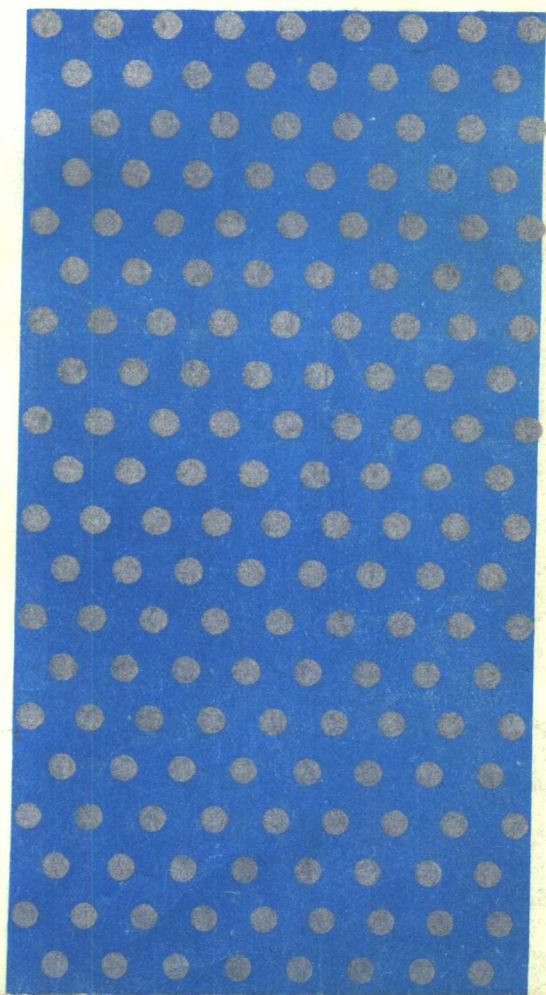


化 学 选 矿

黎海雁 韩 勇 著

中南工业大学出版社



化 学 选 矿

黎海雁 韩 勇 著

中 南 工 业 学 校 出 版 社

序 言

国民经济的迅速发展和社会的进步，给选矿和冶金科技工作者提出了矿石资源综合利用和环境保护等的新课题。机械选矿法是矿石资源精选的主要方法，但其应用范围尚具有局限性。化学选矿方法已成为机械选矿的重要补充，其重要性已越来越为人们所重视。

化学选矿法是选矿工程和冶金工程之间的边缘科学，是选矿学科在近代的重要发展，在国内外的选矿教学中均设立了专门的课程。广大选矿和冶金科技工作者作了大量的研究工作，积累了丰富的理论和实践经验。

本书对各类化学选矿的原理、工艺过程和实践，进行了全面和系统的阐述，深入浅出，条理清晰，反映了近代化学选矿科研新成就和生产实践的新经验，对选矿和冶金的科研和生产，对从事矿产资源综合利用及环境保护的科技工作者，将是一本很有价值的参阅读物。

陶 敏

1989年5月

编 者 的 话

近十余年来，在矿石加工技术中，不仅遇到贫、细、杂、难的矿石日趋增多，而且国内外市场对商品精矿的质量要求亦越来越高。采用机械选矿法回收某些矿石时，技术经济指标较差，难以获得商品精矿。特别是对于含数种有用组份的物料，用机械选矿法往往不能使其中的有用组份得到合理回收。因此，目前有许多研究单位以及矿山，工厂。根据化学、冶金、化工等方面的理论，寻找适合于各类矿石的化学选矿方法。

本书是在湖南省科委主任，选矿专家陶敏同志的指导下，我们根据多年从事化学选矿的实践及参阅了大量的国内外有关资料编著而成。全书主要论述化学选矿的理论，方法和实践，希望对从事选矿工作的同仁能起到抛砖引玉的作用。

在编写和出版本书的过程中得到了湖南省科委和中南工业大学出版社张国祥教授的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢！另外核能总公司中南地勘局和230研究所领导以及工艺室领导和同志们对本书出版也给予了支持，在此一并表示谢意。

由于作者水平有限，书中难免有不足和错误之处，敬请广大读者批评指正。

黎海雁 韩 勇

1988年10月19日

目 录

绪 论	(1)
第一章 焙烧	(3)
第一节 焙烧原理	(3)
第二节 焙烧的种类	(9)
第二章 浸出法的理论基础	(24)
第一节 矿物的稳定性	(24)
第二节 矿物与浸出剂的相互作用	(38)
第三节 浸出热力学	(44)
第四节 浸出动力学	(50)
第五节 浸出产物的性质对浸出的影响	(54)
第六节 浸出试剂	(55)
第三章 浸出方法和流程	(63)
第一节 常压搅拌浸出法	(63)
第二节 堆浸和渗滤	(68)
第三节 高压浸出	(71)
第四章 浸出矿浆的固液分离和洗涤	(73)
第一节 浸出矿浆固液分离概述	(73)
第二节 浸出矿浆固液分离和洗涤流程的计算	(76)
第三节 浸出矿浆固液分离的强化	(80)
第五章 浸出液的处理	(84)
第一节 吸附法	(84)
第二节 沉淀法	(91)

第三节	萃取法·····	(98)
第四节	离子浮选和沉淀浮选·····	(102)
第六章	黑色金属矿石的化学选矿·····	(110)
第一节	铁矿石的化学选矿·····	(110)
第二节	锰矿石的化学选矿·····	(130)
第三节	从海洋锰结核中提取锰和其他有用组份·····	(120)
第四节	用钛铁矿精矿生产人造金红石·····	(135)
第五节	用化学选矿法脱除铬精矿中的铁·····	(141)
第六节	用钠盐焙烧-浸出法从矿石中提取钒·····	(144)
第七章	有色金属矿石的化学选矿·····	(148)
第一节	有色金属矿石的氯化·····	(148)
第二节	选择浸出法处理有色金属矿石·····	(152)
第三节	处理有色金属矿石的硫化法·····	(156)
第八章	稀有金属矿石的化学选矿·····	(160)
第一节	锂铍矿石的化学选矿·····	(161)
第二节	铌钽矿石的化学选矿·····	(164)
第三节	稀土矿石的化学选矿·····	(169)
第九章	铀矿石的化学选矿·····	(173)
第一节	硫酸浸出矿石中的铀·····	(175)
第二节	铀矿石的碳酸盐浸出·····	(180)
第十章	金矿石的化学选矿·····	(184)
第一节	混汞法提金·····	(184)
第二节	氰化法提金·····	(187)
第十一章	非金属矿石的化学选矿·····	(193)
第一节	金刚石的化学选矿·····	(193)
第二节	石墨的化学选矿·····	(195)
第三节	粘土矿除铁·····	(197)

第四节	碳酸盐磷矿石的热化学处理·····	(199)
第十二章	废渣、废水的处理和利用·····	(203)
第一节	制硫酸废渣的利用·····	(204)
第二节	含铀废水的处理·····	(210)
第三节	含氮废水的处理·····	(212)

绪 论

随着天然矿石的不断开发利用，工业生产的矿物原料日趋贫、细、杂、这就增加了矿石加工的难度和不能用机械选矿法和单一的流程加工某些矿石。因此相继产生了各种化学选矿法和由多种选矿法结合起来的联合流程。

近年来，化学选矿法发展迅速，它可做为一个独立的方法从矿石中富集有用组份，又可从中矿或做为冶金，化工原料尚不合格的产品中除去有害杂质，还可做为改善其他选矿方法选分效果的准备工序。它处理的对象很广，除了贫、细、杂、难的矿石外，还可以处理废水、废渣诸如阳极泥等冶金废料。因此，目前在矿物原料加工方面，化学选矿虽未得到像某些机械选矿那样广泛应用，但它在这方面的作用仍是不可低估的。

化学选矿广义地讲是借助化学反应而使物料中有用组份富集或除去杂质的工艺过程。它包括各种浸出法，焙烧法以及诸如沉淀、吸附、萃取，离子浮选等从溶液中回收有用组份的各种方法。化学选矿的某些方法和原理虽然与冶金，化工过程相似，但就整个工艺过程来说，仍是不同的。首先化学选矿的处理对象是天然矿石或不合格的冶金、化工原料（中矿或粗精矿）和选矿、冶金的废水、废渣。其特点是有价成份含量低，有害杂质多，组成复杂，因而要求工艺过程有更高的选择性，完全用处理合格精矿的冶金、化工方法和工艺条件来进行化学选矿无论在技术上，还是在经济上都是不允许的。第二化学选矿的产品质量一般都是类似于或略高于机械选矿的精矿，它较冶金，化工产品纯度低、杂质多，一般仍需用冶金化工的方法进

一步处理。第三，化学选矿是一种富集有用组份的过程。根据富集有用组份的需要，它可与机械选矿法联合使用，即可在机械选矿前也可在中间或最后进行。对某些特别难选的矿石甚至可以交替使用化学选矿法和机械选矿法。因此，化学选矿只是与冶金，化工有联系的选矿过程，它是冶金，化工、机械选矿三个学科相互伸延，衔接的一个新的学科。

化学选矿与机械选矿相比最主要的优点是：

- 1、对原料的适应性强，能处理组成复杂，有用组份分散，浸染粒度极细的物料。
- 2、分选效率高，富集比大，适于处理低品位矿石。
- 3、有利于较全面地提取矿石中各种有用组份。
- 4、精矿质量高，有利于进一步处理。

其主要缺点是：

- 1、试剂消耗和能量消耗通常比机械选矿大。
- 2、设备投资费较高。
- 3、废水、废渣较难处理。

化学选矿现已成功地应用于矿物原料加工以及其他方面。特别是在对难于用机械选矿法选分和含有多种有用组份的矿石的加工方面发挥了巨大的作用。人们的认识是由易到难，从宏观到微观，原料富集的对象也必然要从粗粒到细粒，从矿物逐渐转到离子或离子团。因此，可以预计，随着生产和科研的不断发展，化学选矿的应用将会进一步扩大，将会有广泛的发展远景。

第一章 焙 烧

焙烧的主要作用是改变矿石的化学组成，矿物组成和结构，从而改变矿石的工艺特性，就化学选矿而言，焙烧的主要作用是指前者，其目的是：

(1)使物料适合于其它方法处理：

为使物料适合于其它机械选矿法处理，有时先采用煅烧，磁化焙烧或硫化焙烧等方法；为使物料适于浸出法处理，有时预先进行氧化焙烧，还原焙烧，加盐焙烧等方法以改善有用组份的可溶性。

(2)从粗精矿中除去有害杂质：

精矿中有害杂质含量高，不能作为冶金原料，用其它选矿法处理又难以把这些杂质除去，只能通过焙烧将其除去，从而获得合格精矿。例如从铜锌粗精矿中通过氧化焙烧除去砷、锑等有害杂质。

(3)提高精矿中有用组份的含量：

当精矿中有用组份为碳酸盐矿物时，通过焙烧，除去 CO_2 可大幅度地提高精矿品位。例如某菱铁矿矿石通过焙烧除 CO_2 后，品位可提高5%以上。

目前，工业上使用的焙烧设备主要是回转窑，沸腾炉等。

第一节 焙烧原理

焙烧矿石的过程，往往因其目的和矿石组份的不同而千差

万别，然而就焙烧过程中发生化学反应的物质而言，不外乎是矿物自身的分解反应，矿物间的化学反应和矿物与外来物质的反应三类。外来物质可能有气体、液体、固体三种不同形式。但实际焙烧过程中加入的溶液大都只能将矿石润湿，使矿石与加入物均匀接触，在发生化学反应前往往就已蒸发、呈气体状态存在。因此，化学反应也是在固相间或固相和气相间发生。由于化学选矿中的焙烧温度一般低于矿石的共熔点，所以液相内和液相与固相间的化学反应可以忽略不计。这样，可以把在化学选矿中的焙烧反应归结为固体自身的分解反应，固体和气体的反应，固体和固体在接触界面上的反应三种。

1、固体的分解反应 焙烧过程中，固体的分解反应包括矿石中各种矿物，化合物和为发生某一反应人为地外加某种固体物质的分解反应。无论哪种物质发生分解反应，其反应的难易主要是取决于其内部各质点相互联结的化学键键能，键能愈大，分解愈困难。若分解时放出气体，则其分解速度和反应完全程度还与分解体系中气体产物的浓度有关。

假定固体分子的总能为 E ，用下式表示：

$$E = E_k(T) + U(V) + W(T, V) \quad (1-1)$$

式中： E_k -平均动能，是温度 T 的函数

U -平均势能，是分子体积 V 的函数。

W -位移能，它的大小取决于温度 T 和分子体积 V 。

分子的平均动能 E_k 是使化学键断裂，分子破坏的能量。平均势能和位移能是联结分子内各质点的总能量。温度增加， E_k 增大，当 $E_k > U + W$ 时，分子内的化学键就发生断裂，矿物就分解。因此，矿物分解的难易取决于其内部各质点结合的牢固程度。结合愈牢固，所需分解温度愈高。分子内各质点结合的牢固程度可根据分子标准生成自由能进行近似计算并比

较。通常标准生成自由能愈大，表示固体内各质点结合的愈牢固，分解时所需温度也愈高。因此，对简单矿物分子，标准生成自由能的计算可预测哪种矿物难分解。例如闪锌矿，方铅矿，辉铜矿分子的标准生成自由能分别为47.4千卡/摩尔，22.15千卡/摩尔，20.6千卡/摩尔，在同样条件下，其粒度均为0.1毫米的矿物开始分解的温度为647℃，554℃，430℃。

实际上每一种矿物或化合物在一定的条件下，都有一确定的分解温度*。通过控制焙烧温度，可以控制物料中被分解的矿物。例如，方解石与白云石经常共生，其分解温度分别为910℃和750℃左右，若分解方解石，则必须在910℃左右焙烧，若只分解白云石，则在750℃左右即可。

如果分解反应中有气体放出，则分解反应除了与温度有关外，还与体系内该气体分压有关。通常，温度愈高，气体产物的分压愈低，分解速度愈快，分解愈完全。

事实上，当在某一温度下分解某矿物时，随着分解反应的进行，气体分解产物的分压在不断增加，反应逐渐减缓。当达到某一值时，分解反应达到平衡，反应不能继续进行，此时该气体的分压叫分解压。分解压只与温度有关，在既定的温度下，每一种物质的分解压都是定值，且各不相同。例如在690℃时， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的分解压为401毫米汞柱，而硫酸锌的分解压仅为6毫米汞柱。在同样焙烧条件下，物质分解压愈大，分解愈快也愈完全。通常温度升高，分解压也增加。图1-1和图1-2是硫酸盐和氧化物的分解压与温度的关系曲线。各种矿物的分解压与温度的关系也与此相类似。因此，提高焙烧温度，可使分解压增加，有利于分解反应的进行。但是，提高温度不仅使热能消耗大，还会破坏分解反应的选择性和造成其它副反应的发生，故实

* 分解温度系指分解压力为1个大气压时，物料分解的温度。

际生产中往往是在适当增加温度的同时，增加炉内气体排出速度，保持炉内气体分解物的分压低于分解压。

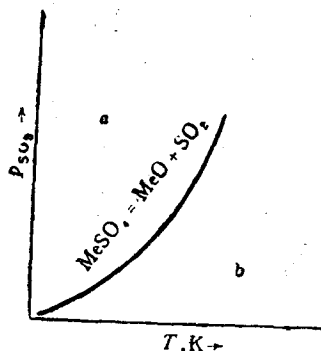


图1-1 硫酸盐的分解压力与温度的关系

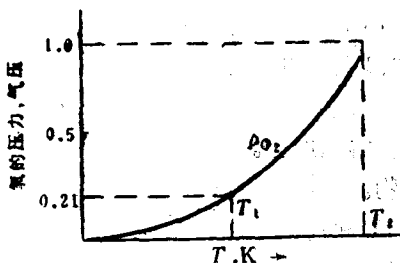


图1-2 氧化物的分解压力与温度的关系

除了温度和气体分解物的分压影响分解反应外，物料的粒度对焙烧反应的速度影响也是很大的。在固体内气体的扩散是很慢的，物料粒度愈大，扩散愈慢反应愈困难。例如，在分解某石灰石时，粒度为4厘米时，在800℃时需12小时分解完全。而粒度为8厘米时则需要850℃，16小时。因此在分解不同粒度的物料时，有时可见到未分解的大块物料的残留物。

2、固体与气体的反应 焙烧时加入的反应剂有气体、液体、固体，但实际参与反应的主要是气体。因为液体、固体反应剂在焙烧温度下大部份都已气化或者分解后的产物气化，以气体分子的形式与固体反应。例如，在处理稀有金属矿石时，有时采用硫酸化焙烧。其反应主要是硫酸在焙烧温度下气化，硫酸的蒸气分子再与矿物发生反应。在加硫酸铵焙烧磷矿石时，其反应过程是硫酸铵先分解为氨和硫酸，硫酸气化后，气体硫酸分子与矿石发生反应。氯化焙烧以及其它盐类焙烧也与此相似。因

此，固体与气体反应不仅是某些氧化焙烧，也是添加各种反应剂的焙烧反应的主要形式。

气体与矿物的反应首先是气体扩散到矿物表面，在矿物表面发生结晶-化学反应，改组矿物的晶格，使矿物破坏。反应由外向内逐渐进行。由于在气相内扩散速度很大，在固相内扩散速度很小，因此反应开始，其速度主要决定于结晶-化学反应速度。随着反应向矿物深部发展，扩散速度愈来愈慢，从而逐渐处于主导地位。因此，在气体和矿物发生反应的整个过程中，反应速度是由两者共同决定的，在恒温条件下可用下式表示：

$$K_o Y + \frac{K_1}{2} Y^2 = K_o \cdot K_1 \cdot C_o \cdot t \quad (1-2)$$

式中：Y—反应形成壳的厚度

C_o —反应开始时的气体浓度

t—反应时间

K_o, K_1 —为常数

在反应开始时，生成物外壳很薄，或者反应生成的外壳疏松多孔且易脱落，则 $Y \gg Y^2$ ，此时 $\frac{K_1}{2} Y^2$ 可忽略不计，则

$$K_o Y = K_o \cdot K_1 \cdot C_o \cdot t$$

$$Y = K_1 \cdot C_o \cdot t$$

(1-3)

即矿物与气体之间的反应速度与反应体系中该气体浓度成正比。

若反应进入内部，生成物外壳很厚或产物在固体表面形成致密坚固的外壳，则 $Y^2 \gg Y$ ， $K_o Y$ 可忽略不计。则

$$\frac{K_1}{2} Y^2 = K_o K_1 C_o t$$

$$Y^2 = 2 K_o \cdot C_o \cdot t$$

(1-4)

此时总反应速度与气体浓度呈抛物线关系。

由于实际有意义的焙烧过程是气体与固体在有限的时间内反应能够进行到底的过程，这一过程的反应产物多为生成疏松

多孔或易破碎脱落的外壳。因此，可以近似地把气体与固体的反应看成是在固体表面上进行。这样按朗格缪尔的吸附理论可把恒温下气体分压对反应速度的影响写成下列微分式：

$$-dp/dt = KP^n \quad (1-5)$$

式中：P——参加反应的气体分压

K——常数

n——反应级数，由实验确定。通常 $0 < n < 1$ 因此，在一定的温度下，气体和固体反应速度与焙烧炉内该气体分压的 n 次方成正比。由此可见，当需要某种气体参与烧焙反应时，提高炉内该气体的分压可以提高反应速度。

由于固体和气体的反应主要是在固体表面上进行，缩小固体颗粒的粒度和使物料在不断运动状态下进行焙烧，可增大表面积，提高反应速度。温度主要影响固体和气体的结晶-化学反应，其影响可由阿累尼乌斯方程式确定。温度升高，反应加速。

3、固体和固体在接触界面上的反应 焙烧过程中，固相间的化学反应主要是矿物间的化学反应。其次是某些固体反应剂与矿物的反应，由于在固体内部扩散速度很慢，这类反应大都在接触界面上发生，而且不完全。在一般情况下很难用于有用组份的富集，但往往作为有害的副反应伴随发生。例如在煅烧消化脱碳酸盐时，如果煅烧温度和煅烧时间控制不适宜，就发生一部份分解出来的 CaO 与 SiO_2 反应，生成硅酸钙，而使脱钙率降低。该类化学反应主要是受固体内部扩散速度控制，符合抛物线规律：

$$Y^2 = kt \quad (1-6)$$

式中：Y——生成物厚度

t——反应时间

K——常数

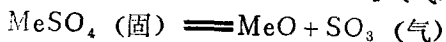
由于固体和固体的反应主要是在表面上进行，固体物料粒度愈细，可接触的界面愈大，反应速度愈快，反应愈完全。

总之，无论是哪种形式的焙烧反应，影响因素主要是焙烧温度，气体反应物或反应产物的分压，固体物料的粒度以及焙烧时物料的运动状态。合理地控制这些因素，调节与其有关的条件，就可以控制反应的方向，反应速度和进行的程度。

第二节 焙烧的种类

焙烧的种类很多，目前，有的按焙烧目的划分，也有的按焙烧过程中化学反应类型分类。本书将二者结合起来，把焙烧分为煅烧、氧化焙烧、还原焙烧、氯化焙烧、离析法、盐类焙烧、硫化焙烧等七种类型。

一、煅烧 煅烧过程中所发生的反应，主要是矿物的自身分解反应。常用于脱除矿石中的碳酸盐矿物或富集碳酸盐矿物的某一组份。个别情况下也用于分解硫酸盐矿物。在一定的温度下，碳酸盐类矿物分解为金属氧化物和 CO_2 ，硫酸盐矿物分解为氧化物和 SO_3 ，其反应式分别为：



由反应式可知：煅烧碳酸盐，硫酸盐，反应的平衡常数等于 CO_2 ， SO_3 的分压，即碳酸盐和硫酸盐的分解压。它与温度的关系可用下式表示：

$$\lg P = -A/T + B \quad (1-7)$$

式中：P——反应平衡时气体产物的分压

T——绝对温度

A、B——常数

对不同的碳酸盐A、B有不同的值。例如，方解石： $A=8920$ ， $B=7.54$ 。

表1-1为 CaCO_3 的分解压随温度变化的有关数据。表1-2为硫酸盐的分解压随温度变化的有关数据。

表1-1 CaCO_3 分解压随温度变化关系

温度 $^{\circ}\text{C}$	725	750	815	840	870	890	910	950
压力 mm汞柱	71	100	230	342	500	613	755	1490

资料来源：钙冶炼P14

表1-2 硫酸盐的分解压随温度变化关系

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		$2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_3$		$\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_3$		$\text{ZnSO}_4 = \text{ZnO} + \text{SO}_3$	
温度 $^{\circ}\text{C}$	分解压 mm汞柱	温度 $^{\circ}\text{C}$	分解压 mm汞柱	温度 $^{\circ}\text{C}$	分解压 mm汞柱	温度 $^{\circ}\text{C}$	分解压 mm汞柱
553	23	680	31	740	61	675	5
570	33	710	169	780	144	690	6
614	70	780	442	820	345	720	24
634	113					750	61
650	149					775	112
680	286					800	189
690	401						
707	719						

资料来源：冶金理化原理P250

由表可知，提高煅烧温度，可提高分解压。不断排出炉内气体，使炉内 CO_2 或 SO_3 的分压低于该温度下的分解压，从而使反应进行完全，