

• 中国金属学会 •

冶金继续工程教育丛书



冶金资源 综合利用

董一诚 主编

1988年12月

冶金继续工程教育丛书

冶金资源综合利用

董一诚 主编

中国金属学会

序

中国金属学会组织编写了《冶金继续工程教育丛书》，为大家办了一件好事。积极开展继续教育，对于提高冶金科技人员水平，促进冶金工业的发展，具有重要意义。希望冶金战线各级领导重视这项工作，努力创造条件，为科技人员在职学习提供方便；同时也殷切希望广大冶金科技工作者坚持学习，不断吸收新知识，学习新技术，为实现四化，振兴中华做出更大贡献。

中国继续工程教育协会理事
冶金工业部副部长

94/02
徐大经

一九八八年十二月

前 言

本书是中国金属学会组织编写的《继续工程教育丛书》中的专题教材。内容包括：复合矿资源及其它冶金资源评述；选择性提取冶金原理；复合矿资源综合利用工艺实例，二次金属资源综合利用举例等。本书可供我国钢铁冶金和有色冶金专业人员扩大知识面，以便根据我国冶金资源的特点，更有效地解决冶金资源的综合利用问题，充分发挥其经济效益和社会效益。本书还可作为冶金院校本科学生和研究生参考教材。

参加编写本书的有董一诚（1—4章）、王文忠（1、3章）、杨世山（2章），在第一章编写中蒋烈英同志提供了大量资料。全书由董一诚主编。

本书内容牵涉面广，承蒙有关专家学者和厂、矿的大力支持、指导和帮助，不胜感谢。由于水平所限，经验不足，错误之处，敬请批评指正。

编 者

1988年12月

目 录

序

前 言

绪 论	1
1 复合矿及其它冶金资源评述	4
1.1 伴生元素对矿石品质的影响	6
1.2 我国复合矿资源的特征	8
1.3 几个典型复合矿资源的分析	10
1.4 我国二次金属资源及金属再生状况	18
2 选择性提取冶金原理	20
2.1 金属化合物反应热力学与金属的选择性转换	20
2.2 耦合反应与金属的选择性转移	39
2.3 多金属体系的冶金电化学与金属的选择性电解 离	44
3 复合矿资源综合利用工艺实例	55
3.1 我国复合矿资源综合利用的经验和问题	55
3.2 包头矿的综合提取和利用	56
3.3 攀枝花钒钛磁铁矿综合利用	75
3.4 硼铁矿的综合利用	84
3.5 金川镍、铜复合矿综合利用	85
3.6 有色重金属冶金中的综合利用	91
4 二次金属资源综合利用举例	102
4.1 二次金属资源综合利用工艺特点和发展状况	102

4.2 硫酸渣的综合利用	102
4.3 冶金渣的综合利用	107
4.4 金属再生	109
4.5 在冶金过程中提取贵金属	111
参考文献	118

附 录

附录1 常见金属矿物	119
附录2 地壳中元素的丰度	
附录3 金属的基本性质	
附录4 氧化物标准生成自由能图(氧势图)	
附录5 硅酸盐标准生成自由能图	121
附录6 标准电极电位及其温度系数(25℃)	122
附录7 主要的物理化学常数	144

绪 论

随着单一金属富矿的逐年减少、金属需求量的不断增加以及选冶技术的日益发展，冶金复合资源的综合提取和利用已成为现代冶金生产和科技中不可避免的重要课题，已经引起冶金界的广泛重视，并取得了不少成就和经验教训。

例如，美国在近期铜、铅、锌冶炼中通过综合提取冶金技术，回收的金和银已分别占金、银总产量的47%和70%；又如加拿大国际镍公司在镍的冶炼中通过综合利用技术回收了铜、钴、金、银、钯、硒、砷、铁、硫等14种元素。

我国的复合矿资源十分丰富。仅以铁矿资源而论，约有三分之一属于复合铁矿；有色金属矿更是以“多”且“复杂”著称；仅以金矿而言，伴生金矿占一半以上。因此，我国冶金科技工作者对我国复合矿资源的开发利用，进行了大量工作，做出了重大贡献。

例如，四川省攀枝花铁矿除铁以外含有钛、钒、钴、镍、镓、铈等多种有价元素。攀钢及全国的冶金科技工作者进行了创造性的研究工作，在钢铁生产及有价元素的综合提取方面都取得了很大成绩。

内蒙包头矿是一种含铁、稀土和铈的复合矿，其中有几十种有用元素可综合利用。经过几十年的努力，铁和稀土已得到较好的开发利用，铈的选冶工艺也正在形成。不久的将来，包钢将成冶炼铁、稀土和铈的多金属综合冶金公司。

甘肃省金川矿是一个多金属硫化矿。其中含有铜、镍、钴、钼、金、银、铂、钨、铼、钨、铋、硫、硒等16种有价元素，是仅次于加拿大 Sudbury 硫化镍矿的大型镍矿。金川和攀枝花与包头形成我国复合矿资源综合利用的三大基地。

此外，如马鞍山钢铁公司、承德钢铁厂、贵溪冶炼厂、株洲冶炼厂、韶关冶炼厂、沈阳冶炼厂等都在综合利用方面做出了很大的成绩。以沈阳冶炼厂为例，近年来已能综合回收利用19种有价元素，总产值平均每年增长11.5%。

除复合矿资源综合利用外，二次冶金资源的综合利用意义更大。所谓二次冶金资源就是化工和冶金的废渣、烟尘、尾矿等，它的综合利用不仅关系到冶金资源而且直接影响环境保护问题。二次冶金资源的综合利用技术难度远较复合矿资源的综合利用为大，但必须认真研究予以解决，我国在这方面已取得了较大的进展。

以化工中制硫酸的烧渣(硫酸渣)为例，这是一个很大的环境污染源，但又是一个良好的冶金资源，其中含铁品位很高，还含有大量有色重金属和贵金属。国内外已进行了广泛的研究，形成了综合利用硫酸渣的各种方案。

综合利用的选矿技术正在大力开发，不仅要求富选各种金属矿，还研究将脉石矿物用于建筑业等已出现“无尾矿”的选矿方案。这无疑是解决资源综合利用和环境保护的“佳化技术”。

金属再生也是节约能源、充分回收废旧金属及保护环境的重要课题。

随着工业技术的迅猛发展，很多旧设备、旧机器不断更新报废，其中各类金属和非金属材料的回收利用，就成为急

待解决的技术问题，若能找出综合回收的较佳方案，则经济效益和社会效益都是很显著的。

总之，冶金资源的综合利用意义重大，应该从矿产开发、选矿、冶金等多方面着手，把矿石、废渣、烟尘、尾矿以及废旧金属产品中的金属资源全部利用起来，形成效益最佳的综合技术体系。

1. 复合矿及其它冶金资源评述

在地质作用和成矿过程中，很容易生成多金属复合矿，特别是贵金属和稀有金属一般不能单独成矿。即使是那些容易富集成矿的金属也难免伴生其它金属矿物。因而地壳中复合矿的存在具有普遍性。

在地壳中元素的平均成分（即丰度）（见附录2）很低，但通过地质作用可大大富集。根据地球化学理论得知^[1]：影响元素富集与分散作用的主要因素是元素类质同象的能力，也就是结晶化学性质即元素的原子半径或离子半径，配位数，晶格类型，以及元素所处的地质环境温度、压力、浓度等因素的综合反映。

例如，铁族元素较为活泼，在自然界中主要形成各种复杂化合物的矿物。 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 可替代 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 进入硅酸盐的晶格，往往使橄榄石和辉石含有较多的Ni、Co。此外， Ni^{2+} 、 Co^{2+} 还能替代 Fe^{2+} 而进入铁的硫化物中，镍黄铁矿中的Ni与Fe之比可高达1:1。在硫钴矿中Ni的含量最高可达50%。

Au和Ag同属I_B族，原子半径相同，均为1.44 Å。单质晶体构造类型也相同，均为面心立方格子。晶胞参数又相近，Au为4.0784 Å，Ag为4.0826 Å，因此Au-Ag完全类质同象，形成由自然金→银金矿→金银矿→自然银的矿物系列。

Ag的离子半径与Cu的离子半径相近，自然铜里含Ag可达0.1—4.0%。

铌、钽同属V_B族，目前已知的铌、钽矿物约72种，所有铌矿物中都含Ta，钽矿物中也含Nb，只是主次不同而已，因而常孪生为铌钽矿。

有些元素如Cu、Pb、Zn在周期表中不属同族，Cu、Zn位于第四周期，Cu属I_B族，Zn属II_B族，而Pb则为第六周期IV_B族。铜、锌、铅在周期表中不属同族，但在自然界中却紧密共生，这是由于它们都具有铜型离子结构，都有着强烈的亲硫性的缘故。在自然界中它们主要以硫化物为主而紧密共生，形成复合矿体。

配位数和晶体结构类型相同的矿物，所富集的元素亦相同，例如，主要以四次配位为基础的闪锌矿中经常富集着Ge、In、Cd、Fe等锌组元素。在以六次配位为基础的方铅矿中则常富集着Ag、Te、Bi、Hg等铅组元素。铜在硫化物中主要为四次配位（黄铜矿型晶格类型），因而锌组的微量元素可进入黄铜矿中。

温度的影响：在铜、铅、锌硫化物中微量元素的含量，随着矿物形成温度的不同呈有规律的变化。例如，高温条件下形成的闪锌矿富铁，中温条件下形成的含铁较少，低温条件下形成的含铁最少。

矿物中含微量元素的多少，还受到成矿介质中微量元素的原始浓度的影响，如产于金矿床中的方铅矿和闪锌矿，其Au、Ag含量明显高于其它类型的矿床。与锡矿相伴生的方铅矿中Sn与Cu含量较高，而非锡矿床中的方铅矿则Sn和Cu含量较低，而含Zn较高。锡矿床中的闪锌矿含In、Sn较高

(参考附录1、2)。

1.1 伴生元素对矿石品质的影响

复合矿由于存在伴生元素，矿石的经济价值可大大提高。

例如，南非某金矿由于发现和提取了共生的核燃料——铀而经济价值大幅度提高，成为国际上的资源。

我国攀枝花矿中钒、钛等伴生金属的价值是该矿主金属元素铁的8倍，而包头矿中稀土和铈的价值是铁的20倍。

由于复合矿中共生金属元素而使可供开发利用的矿山大大增加。本来某矿山从某单一金属的最低经济品位来看是无开采价值的，但由于其中含有伴生元素作为复合矿综合利用，则是有开采价值的。例如，我国某矿含铜0.6%左右，含铁30%左右。按铜矿或铁矿单独开发，经济价值皆不高，但是可以作为综合利用铜和铁的复合矿来开发。这样从综合利用的角度看，冶金资源就扩大了。

1.1.1 单一金属矿的经济品位计算和复合矿经济品位计算的比较⁽²⁾

以单一金属计算矿石经济品位的公式是：

$$C = \frac{E \cdot 100}{P \cdot \varepsilon \cdot (1-r)}, \% \quad (1)$$

式中 C——某金属矿的最低经济品位，%；

E——开采、加工一吨原矿所需费用，元/t；

P——成品矿售价，元/t；

ε ——金属元素的回收率，%；

r——矿石开采时的贫化率，%。

以多金属复合矿计算其经济品位时需计入伴生元素的附加收益费 d (元/t)，于是(1)式变为：

$$C = \frac{(E-d) \times 100}{P \cdot \varepsilon \cdot (1-r)}, \% \quad (2)$$

比较(1)和(2)可见复合矿的经济品位可以降低，即可供利用的矿石将增加，冶金资源将得到充分利用。

1.1.2 复合矿综合品位的计算

复合矿的综合品位是其中主金属品位和各个伴生金属品位折合为主金属的当量品位之和，即：

$$C_m = C_z + \sum_{i=1}^n n_i C_i \quad (3)$$

式中 C_m ——复合矿综合品位，%；

C_z ——复合矿中主金属品位，%；

n_i ——伴生金属折合为主金属的当量系数；

$$n_i \cong \frac{\varepsilon_i P_i}{\varepsilon_z P_z}$$

$\varepsilon_z, \varepsilon_i$ ——分别为主金属和伴生金属的收率，%；

P_z, P_i ——分别为主金属和伴生金属的售价，元/t；

C_i ——伴生金属的品位，%；

$i=1, 2, 3, \dots, n$ 代表伴生金属数。

由式(3)可见伴生金属的含量越大，价值越高，收率越好，则复合矿的综合品位就越高。我们应努力提高复合矿的综合利用程度。

1.1.3 复合矿最低综合经济品位的计算

为扩大复合矿的资源利用，需要计算其最低综合经济品

位 C_{min} ;

$$C_{min} = \frac{E' \times 100}{(1-r) \cdot \sum_{i=1}^n P_i \varepsilon_i}, \% \quad (4)$$

式中 C_{min} ——复合矿最低综合经济品位, %;

E' ——复合矿的开采加工费用, 元/t原矿;

r ——矿石开采贫化率, %;

P_i, ε_i ——分别为复合矿中某金属的价格, 元/t, 和收率, %。

其中, 各类金属在开采时, 其贫化率本来是有差异的, 但其差别很小, 为简化计算, 可取统一值。

由(4)式可见, 随着采掘技术的提高, 开采每吨原矿费用的降低以及有价金属回收利用的改善, 复合矿最低综合经济品位, 将不断下降, 可资利用的冶金资源将不断增加, 经济效益也将不断增大。

1.2 我国复合矿资源的特征

1.2.1 我国复合铁矿资源

我国铁矿资源的主要特点是贫矿多、复合矿多, 而嵌布颗粒细, 给选矿工作带来很大困难。从成因类型分, 有7种复合矿类型, 几十个矿种。分述如下:

(1) 岩浆晚期铁矿。这种矿包括钒钛磁铁矿, 钒铬钛磁铁矿, 并伴生有铜、钴、镍、贵金属元素和分散元素, 如钽、镓等。攀枝花矿就是这类复合矿的代表。

(2) 接触交代-热液矿。这种矿包括辽宁地区含铜、

锌黄铁矿，我国西北地区的镍黄铁矿，东北地区硼、镁铁矿等。

(3) 与火山侵入活动有关的铁矿。主要是湘鄂和宁芜地区的含磷铁矿和含铜铁矿。

(4) 沉积铁矿。长江中下游的宁乡式铁矿，伴生磷、铜等多种有价元素。

(5) 沉积变质铁矿。甘肃镜铁山含钒铁矿及南方一些含稀土、铀的铁矿等。

(6) 风化淋滤型铁矿。安徽铜官山含铜铁矿及其它含铜、铅、锌铁矿。

(7) 高温热液复合铁矿。包头白云鄂博铁矿，这是世界含伴生元素最多的大型复合铁矿。其中含稀土、铌、锰、磷、氟等几十种元素。很值得认真研究探求最佳的综合提取和利用的方案。

1.2.2 我国有色金属复合矿资源特征

我国有色金属矿资源丰富，就目前所知，锡、钨、稀土、锑、钛、锌、汞等储量占世界第一位；铝、钼、铅、镍、铀等占第二位；其它如钒、铜、金、银等也很丰富。但有色金属同样存在贫矿多、多金属共生矿多及赋存状态复杂的特点，需要大力开展选冶结合、火法湿法结合等综合利用的措施，才能取得最佳效益。据有关调查资料介绍，现在已有三分之二的有色金属矿的品位明显下降。以钨矿为例，50年代的开采品位是1.74%，目前已降至0.22%。目前我国有色金属矿只有20%左右采取了综合提取和利用的措施，而许多有色金属矿伴生有价元素是很多的，如广西大厂锡矿，其中伴生有16种以上的有价元素。只要采取综合利用措施，这些矿

的经济效益和社会效益将大幅度提高。例如辽宁八家子铅锌矿,采取综合利用措施后,从1979年以来,回收铜440吨、银47.6吨,经济效益达1100万元。可见有色金属复合矿的综合利用意义是极大的。

1.3 几个典型复合矿资源的分析

1.3.1 攀枝花钒钛磁铁矿资源

我国四川省攀枝花-西昌地区蕴藏着极为丰富的钒钛磁铁矿资源。目前已探明构成特大型矿床的有攀枝花、红格、白马、太和四大矿区,总储量占全国铁矿储量的20%。矿石中 TiO_2 储量占全国钛储量94.3%; V_2O_5 占全国钒储量的69.2%。钛、钒储量在世界上也居于前列。矿石中还含有钴、镍、铬、镓、铈等多种可资回收利用的有用元素,是我国最重要的多金属共生矿之一。四大矿区中的攀枝花矿床为现开采矿区,已经成为我国的重要钢铁基地之一。生产的铁、钒产品已销往国内外;钛的利用已初具工业规模;铬、钴、镍、镓、铈等伴生组分的利用也做了大量试验研究工作。随着钒钛磁铁矿资源进一步开发利用,该矿对国民经济建设将发挥越来越重要的作用。

(1) 矿石的化学成分 攀西矿区钒钛磁铁矿矿床属于岩浆型。原矿中的主要元素、次要元素和微量元素是一致的,但其含量高低有明显差异。决定矿石化学成分差异的主要因素是矿石品级和矿石类型。

矿石品级是按主元素TFe品位高低来划分。TFe品位大于20%为I品级,TFe品位在15—20%之间为II品级。原矿的平均化学成分列于表1-1。

表1-1 四大矿区原矿平均化学成分

矿 区	红 格		攀 枝 花		白 马		太 和	
	I 品级	II 品级	I 品级	II 品级	I 品级	II 品级	I 品级	II 品级
成分								
SiO ₂	25.56	34.25	18.42	35.89	27.52	36.32	21.50	31.88
Al ₂ O ₃	6.44	7.55	9.18	11.50	10.65	15.11	7.47	9.69
TF _e	26.15	16.99	33.40	16.92	25.42	18.28	28.30	18.51
Fe ₂ O ₃	15.24	8.36					18.44	10.03
FeO	19.92	14.22					19.68	14.65
TiO ₂	10.80	7.63	11.45	7.63	5.63	4.05	11.40	8.01
V ₂ O ₅	0.245	0.144	0.33	0.124	0.24	0.18	0.23	0.18
Cr ₂ O ₃	0.209	0.102	0.018	0.0028	0.030	0.022	0.012	0.013
MgO	8.93	9.25	5.01	7.01	10.43	7.79	7.34	7.86
K ₂ O	0.43	0.58		0.088	0.36	0.34	0.21	0.279
Na ₂ O	0.75	0.90		1.94	1.42	1.86	0.77	1.09
CaO	8.34	12.70	5.82	11.07	5.21	7.30	8.89	12.19
Cu	0.022	0.015	0.017	0.004	0.036	0.022	0.011	0.015
Co	0.015	0.010	0.018	0.008	0.013	0.009	0.014	0.008
Ni	0.041	0.026	0.024	0.0017	0.026	0.015	0.008	0.006
S	0.494	0.399	0.51	0.334	0.41	0.30	0.414	0.420
P	0.214	0.413	0.063	0.031	0.036	0.043	0.372	0.426
MnO	0.212	0.166	0.227	0.206	0.237	0.190	0.290	0.290
Ga	0.0030	0.0020		0.0025	0.0029	0.003	0.0029	