

高 等 学 校 教 学 用 书

矿物化学处理

冶金工业出版社

高等学校教学用书

矿物化学处理

武汉钢铁学院 全宏东 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

矿物化学处理

武汉钢铁学院 全宏东 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张10字数260千字

1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷

印数00,001~3,000册

统一书号: 15062·4130 定价1.25元

前 言

本书是根据1977年冶金工业部高等院校教材工作会议制定的选矿专业教学计划编写的一门专业课程教材，会议确定由武汉钢铁学院李华封、全宏东、广东矿冶学院黄礼煌和中南矿冶学院吴亨魁合编。本书完稿后，于1981年由武汉钢铁学院铅印，作为试用教材。本书是在此基础上又经武汉钢铁学院全宏东（绪论、第六、八、九、十、十一章）、范乐顺（第一、二、四章）、中南矿冶学院吴亨魁（第三章）和广东矿冶学院黄礼煌（第五、七章）作了补充和修改。最后由全宏东统一定稿。

本书主要阐述从矿物原料中制取化学精矿直到提取纯金属的基本化学过程，共分十一章，第一～四章为矿物原料的焙烧，第五～十一章为矿物原料的湿法处理。

由于编者水平有限，本书的缺点、错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

1982年冬于武汉

目 录

绪论.....	1
第一章 焙烧过程的一般原理.....	4
第一节 概述.....	4
第二节 焙烧过程热力学.....	5
第三节 焙烧过程动力学概述.....	11
第四节 工业焙烧设备.....	25
第二章 还原焙烧.....	30
第一节 还原焙烧过程中某些基本规律.....	30
第二节 含镍红土矿的还原焙烧.....	42
第三节 弱磁性贫铁矿石的磁化焙烧.....	48
第四节 回转窑粒铁法.....	55
第三章 氯化焙烧.....	61
第一节 概述.....	61
第二节 氯化焙烧的基本原理.....	62
第三节 黄铁矿烧渣的氯化焙烧.....	78
第四节 难选氧化铜矿的离析.....	85
第四章 其它焙烧方法.....	94
第一节 硫化矿的氧化焙烧.....	94
第二节 复杂氧化矿的加盐焙烧.....	105
第三节 碳酸盐物料的煅烧.....	111
第五章 矿物原料的浸出.....	122
第一节 概述.....	122
第二节 浸出过程的理论基础.....	124
第三节 酸法浸出.....	133
第四节 碱法浸出.....	137

第五节	加盐浸出.....	143
第六节	细菌浸出.....	150
第七节	浸出工艺.....	153
第六章	固液分离.....	163
第一节	概述.....	163
第二节	重力沉降.....	164
第三节	过滤.....	170
第四节	固液的离心分离.....	174
第五节	固液分离流程与工艺.....	178
第七章	离子交换.....	187
第一节	概述.....	187
第二节	离子交换树脂.....	188
第三节	离子交换的化学过程.....	195
第四节	离子交换工艺.....	202
第八章	溶剂萃取.....	212
第一节	萃取基础知识.....	212
第二节	萃取机理.....	224
第三节	影响分配系数的因素.....	231
第四节	串级萃取.....	237
第五节	溶剂萃取的应用.....	245
第九章	离子沉淀.....	255
第一节	难溶氢氧化物和碱式盐沉淀.....	255
第二节	硫化物沉淀.....	258
第三节	其他难溶盐沉淀.....	261
第四节	离子沉淀的应用与工艺.....	265
第十章	置换沉淀.....	271
第一节	置换沉淀机理.....	271
第二节	影响置换反应速度的因素.....	274
第三节	置换沉淀的应用.....	276
第四节	置换工艺和设备.....	279

第十一章	不溶阳极电解	282
第一节	电解过程的基本概念.....	283
第二节	硫酸铜的电积.....	294
第三节	电积实践及铜电积过程的特点.....	300
第四节	主要经济技术指标.....	304

绪 论

按照传统的方法,从采矿到为用户提供成材的金属制品,大致分为四个阶段:采矿、选矿(重选、电磁选和浮选)、化学冶金(火法熔炼和湿法提取)和物理冶金(压力加工和热处理)。其中选矿是以采出的矿石为加工对象,经过分选和初步富集,为化学冶金提供精料,以减少矿石运输量,降低能耗,提高设备单产和经济效益,所以它是金属材料工业中不可缺少的组成部分。

随着人类物质文明的进步,社会对金属材料的需求量迅速增加,但在地球上,除海洋矿产资源因技术水平限制和经济效果制约而尚未大规模开发外,陆地上的矿产资源,特别是金属矿产资源,则因长期开采,富矿和易选矿的储量日益减少,出现了世界性的矿产资源短缺现象。这是一个方面。另一方面,业已探明的、储量巨大的、品位低、嵌布粒度细和结合形态复杂的“难选矿”,或在盼望人类开发,或虽被采出地面,但由于选别指标不佳,造成金属大量流失。此外,化工冶金中某些中间产品或废渣,也是用之成宝、弃之成灾的矿产资源,目前也未得到充分而有效的利用。这样,在人类面前就出现了一方面感到许多金属矿产资源短缺,一方面又在积压和浪费矿产资源的矛盾局面。

矿产资源的供求矛盾是推动矿冶事业发展的动力。面对这一矛盾,选矿工作者有各种解决途径:

(1) 寄希望于地质、采矿工作者,以发现和开采更多的富矿和易选矿;

(2) 将研究方向转向海洋。海底锰结核的开发和从海水中提取金属已显示出曙光;

(3) 改进矿物加工技术,充分地合理地利用物理选矿方法

不能选别或不能经济地选别的“贫”、“细”、“杂”的难选矿，综合利用尾矿、中矿等等。

有远见的矿冶专家认识到：陆地上的富矿终究有限，开采深度也因地压制约而难于增加；海洋矿产资源虽然极为丰富，但只能作为远期目标；而最现实、最有效的解决办法是第三条途径。它不仅可在相当长的时期内解决矿产资源的短缺问题，同时还能改善人类自身的生存环境。

要提高矿物加工技术水平，可以采用多种方法。一是改进传统的选矿方法，研制新的选矿设备。例如用絮凝浮选以处理微细粒嵌布矿石，用强磁选机以选别弱磁性贫铁矿。二是采用化学方法直接处理原矿或中间产品，改变有用组份的存在形态，从中制取化学精矿或单独产品。本书的任务就在于阐述后一种方法。

其实，半个多世纪以来，许多学者、专家在矿物化学处理方面已做了大量的工作，二次大战中铀的提取就是最为成功的事例。现代科学技术的进步为矿物化学处理提供了理论和技术基础；现代化工业生产又为其发展准备了物质条件。经过前人和当代矿冶科技人员的努力，在矿物化学处理方面积累了较丰富的知识，各种专著相继问世。本书就是在这个基础上，对现有的矿物化学处理知识进行了分析与综合，归纳出矿物化学处理的一般方法。

“矿物化学处理”是矿物原料的一种化学加工方法。它以矿物原料为加工对象，利用不同矿物在化学性质上的差异，采用化学处理或化学处理与物理选矿相结合的方法，使有价值组份得以富集和提纯，最终产出化学精矿或单独产品（金属或金属化合物）。沿着从矿石到金属这条线索，可把本书内容分成四个部份。

（1）焙烧。其任务是使难选矿转化为易选矿、易溶盐或使目的组份挥发分离；

（2）矿物或焙砂的浸出。目的是实现有价值组份的转相，为达到与脉石组份的相分离创造条件；

（3）浸出液的净化。为生产较为纯净的单独产品创造条件

件；

(4) 产品的制取。

本书介绍的工艺可以自成体系，组成生产流程；也可与物理选矿交互使用，组成联合流程。选矿工作者如能把本书知识与物理选矿技术综合运用，必将在矿物加工领域中获得更多的自由，为金属材料工业和我国四个现代化作出更大的贡献。

与物理选矿比较，矿物化学处理有如下优点：

(1) 化学处理不嫌矿石“贫”，不怕“杂”与“细”，因而对矿物原料的适应性广；长于综合利用，对资源的利用更为有效。这样就扩大了矿产资源。

(2) 最终产品纯度高。除了产出化学精矿外，还可生产较纯净的化合物以至金属，直接满足社会需要或供应金属加工市场。

然而事物总是一分为二的，矿物化学处理也还存在一些缺点：因试剂较贵或消耗量较大而造成试剂费用较高；因介质腐蚀性强而造成设备投资大和材料费用高。集中到一点，就是成本较高。当然，要比较成本，只有在处理对象和最终产品相同的前提下才具可比性。化学处理把物理选矿与化学冶金熔成一体，一般地说，可缩短生产流程，减轻环境污染，优点大于缺点，所以它是一门正在崛起的技术。它并不排斥物理选矿，而是与物理选矿相互补充，相辅相成。可以预计，随着科学技术的进步、社会生产的发展和该技术本身的日臻完善，其成本问题会逐步获得解决，其应用也将因此而日益广泛。

第一章 焙烧过程的一般原理

第一节 概 述

焙烧过程原来是一种冶炼过程，在由精矿提取有价金属的冶炼过程中占有重要的地位。但是随着金属生产的发展，所处理的矿物原料日益贫化和复杂，因此焙烧过程也逐步用于直接处理某些未经选别的低品位复杂矿物原料并发展成为化学选矿工艺流程中的一个重要过程。此过程实质上是在适当气氛中加热矿物原料至低于矿物组分熔点温度，使目的组分*与炉气发生化学反应转变成适于后续处理作业所要求的形态，这种过程称为焙烧过程；经过焙烧的固体物料叫做“焙砂”。

为了适应各种后续处理作业的要求，根据焙烧过程中各种主要化学反应性质的不同，可将焙烧大致分为以下类型：

氧化焙烧——于氧化气氛中加热硫化矿，使炉气中的氧取代矿物中全部或部分的硫，焙烧最终固体产物为金属氧化物；

硫酸化焙烧——使金属硫化物或氧化物转变成可溶于水的金属硫酸盐；

氯化焙烧——在氧化或还原性气氛中加热矿物原料，使之与氯气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；

离析焙烧——于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（氯化钠或氯化钙）反应生成挥发性气态金属氯化物并随即以金属形态沉积在炉料中的炭质还原剂表

* 目的组分可以有价金属，也可以是杂质元素，为工艺过程需要提取或除去的组分。本书在不指明是有价金属或杂质元素时，则统称目的组分。

面。这种焙烧对于铜和铜镍氧化矿的精选特别有利。现已发现，铈、铋、钴、金、银、铅、铂及锡等的挥发性氯化物或氟氧化物也可以发生离析反应；

还原焙烧——在还原性气氛中使金属氧化物还原成金属形态；

磁化焙烧——在适当控制的还原性气氛中，使弱磁性赤铁矿 (Fe_2O_3) 还原成强磁性的磁铁矿 (Fe_3O_4)；

加盐焙烧——为了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、碳酸钠等添加剂使之生成可溶性钒酸钠、钨酸钠和铬酸钠等；

煅烧——是碳酸盐加热分解过程，如菱铁矿煅烧、石灰石煅烧等。

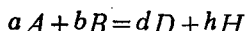
第二节 焙烧过程热力学

为了在工业上实施焙烧过程，必须首先考虑两个问题。一是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。另一问题是焙烧反应能以多大的速度进行和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。下面我们首先扼要地讨论焙烧过程化学反应的热力学一般原理。

一、给定条件下化学反应进行的方向与限度

研究在给定条件下，化学反应自动进行的可能性、方向与限度，以创造条件达到选择性分离有价值组分的目的，具有极其重大的意义。由热力学第二定律知，一切过程进行的方向都是由存在可能性小的状态向存在可能性大的状态进行，即自然界的任何体系都是趋向于能量最低的状态。在化学反应中可能性的大小以什么来衡量呢？每一种物质参加反应的能力可以其化学位表示。某一化学反应产物的化学位总和与反应物的化学位之和的差称为该反应的自由焓变量，常以 ΔG 表示。在给定条件下各物质发

生化学反应时，反应的方向和限度可用反应的自由焓变量来判断。例如反应



在恒温恒压条件下，反应由左向右自动进行的条件是 $\Delta G < 0$ ，即自由焓变量为负值；当 $\Delta G = 0$ 时，表示反应达到了平衡状态，也就是上述反应可能达到的限度。

根据化学反应等温式，此反应的自由焓变量可表示为，

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_D^d \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1-1)$$

式中 a_i ——为各组元的活度；

T ——绝对温度，凯；

R ——理想气体常数， $8.3143 \text{ 焦} \cdot \text{凯}^{-1} \cdot \text{摩}^{-1}$ ；

ΔG° ——标准自由焓变量，即物质在标准状态下的自由焓变量， $\text{焦} \cdot \text{摩}^{-1}$ 。

对于纯粹的凝聚状态物质（纯固体或纯液体）而言，当它们的外压等于一大气压时的状态叫标准状态；处于溶液或气体中的物质，其活度 $a_i = 1$ 时的状态称为标准状态。

当反应达到平衡状态时，正反应速度与逆反应速度相等， $\Delta G = 0$ 。此时可由 (1-1) 式得：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{A_D^d \cdot A_H^h}{A_A^a \cdot A_B^b} \quad (1-2)$$

式中 A_i 是平衡状态下体系中各组分的活度，与 a_i 的意义不同。 a_i 是任意指定的（反应前各组分的）活度。而 A_i 是在每一指定温度下各组分的平衡活度，受平衡常数 K 的支配。根据质量作用定律

$$K = \frac{A_D^d \cdot A_H^h}{A_A^a \cdot A_B^b} \quad (1-3)$$

将 (1-3) 式代入 (1-2) 式得

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1-4)$$

在一般情况下

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (1-5)$$

式中 $Q = a_D^d \cdot a_H^h / a_A^a \cdot a_B^b$ ，即为在任意指定的始末态下的活度商。

由 (1-5) 式可以确定在给定始末态下化学反应的方向：

当 $Q < K$ 时，则 $\Delta G < 0$ 正反应可自动进行

$Q > K$ 时，则 $\Delta G > 0$ 逆反应自动进行

$Q = K$ 时，则 $\Delta G = 0$ 反应达到平衡

如果指定的始末态的 $Q > K$ ，在这种情况下正反应不可能自动进行，但可以设法改变这种情况。例如，可以主动地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 值；或者变更反应温度以增大 K 值。两种方法均能改变 ΔG 使之成为负值。可见，化学热力学指出了—个解决化学反应方向问题的方法，同时也表明了化学反应等温式的重要性。另外，从 Q 与 K 值的大小对化学反应方向的影响来看，也足以说明在不违反自然规律的前提下，可以充分对自然进行控制。

二、 ΔG° - T 图及其在焙烧过程中的应用

由 (1-5) 式可知，在等温等压条件下化学反应的自由焓变 ΔG ，可用来判别该反应在给定条件下自动进行的趋势， ΔG 值愈负则反应自动进行的趋势愈大。同时，由 (1-5) 式也可以看出，它包含着两个方面的内容，其一是平衡常数 K ，它代表物质的本性；另一个是 Q ，它代表给定的初始条件。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方面作为比较的标准，亦即选择参加反应各物质均处于标准状态下来作为比较的标准。

ΔG° 是温度的函数，它是在指定温度下物质处于标准状态时反应的自由焓变化，代表了物质的本性。所以用 ΔG° 来比较各种不同的物质在相同条件下自动进行反应的能力是极为方便的。人们通过大量实验测定了许多稳定单质和化合物的热力学数据，将它们整理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1-1的 $\Delta G^\circ - T$ 曲线（亦称艾林汗 Ellingham 图）即是其中之一。它的制作方法如下。

由热容差 ΔC_p 、熵差 ΔS 和热函数差 ΔH 导出 $\Delta G^\circ - T$ 的关系式：

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1-6)$$

式中 $\Delta S_{298}^\circ = \sum \gamma_{\text{生}} \Delta S_{298}^\circ \cdot \text{生} - \sum \gamma_{\text{反}} S_{298}^\circ \cdot \text{反}$

$$\Delta C_p = \sum \gamma_{\text{生}} C_{p \cdot \text{生}} - \sum \gamma_{\text{反}} C_{p \cdot \text{反}}$$

γ 是物质在反应方程中的系数，即参加反应物质的摩尔数；

“生”——下标，代表反应生成物

“反”——下标，代表反应物

对于单质或化合物而言，其热容 C_p 与温度的经验关系式为：

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$$

$$\Delta a = \sum \gamma_{\text{生}} a_{\text{生}} - \sum \gamma_{\text{反}} a_{\text{反}}$$

Δb 、 Δc 、 $\Delta c'$ 的计算方法与上面类似。

将 ΔC_p 值代入 (1-6) 式积分便可求出 $\Delta G^\circ - T$ 的关系式：

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (1-7)$$

式中 $M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$

$$M_1 = \frac{(T - 298)^2}{2T}$$

$$M_2 = \frac{1}{6} \left(T^2 + \frac{2 \times 298^2}{T} - 3 \times 298^2 \right)$$

$$M_{-2} = \frac{(T - 298)^2}{2 \times 298^2 T^2}$$

根据 (1-7) 式可算出在不同指定温度下各种反应的 $\Delta G^\circ - T$ 的关系，并绘成以 ΔG° 为纵坐标，以 T 为横坐标的曲线，即为

$\Delta G^\circ - T$ 图。计算结果表明 $\Delta G^\circ = f(T)$ 的关系几乎是一条直线，故可以用数理统计中的回归分析法求出 $\Delta G^\circ - T$ 的二项式： $\Delta G_T^\circ = A + BT$ 。式中 A 、 B 为常数。现将各种氧化物的标准生成自由焓变化对温度的关系以简单二项式函数作图示于图 1-1。为了便于比较，均按单质或化合物与一摩尔氧作用计算。由图可以看出如下几点：

(1) 直线的斜率等于反应的熵的变化量，因为

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -\Delta S^\circ$$

故只要反应物或产物在反应条件下无相变，则 $\Delta G^\circ - T$ 曲线都是直线；若有相变，则直线的斜率将改变。

(2) 直线在绝对零度时与纵坐标的截距即是 ΔH° 的近似值，因为 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

(3) 金属氧化反应进行的条件是其 ΔG° 为负值，故凡是 ΔG° 在负值区域内的所有金属都能被氧化；而在此区域以上的金属则不能被氧化，如贵金属 Au、Ag 等。

(4) 同一温度下，氧化物生成自由焓变量 ΔG° 位置愈低则稳定性愈大，即该元素或化合物对氧的亲合力愈大。故一种氧化物能够被位于其下面的那些金属还原。

(5) 应当注意的是，碳氧化生成一氧化碳的 ΔG° 值是随温度升高而更负。这意味着在图中所示的温度范围内，许多金属氧化物如铁、钨、铜、锰、锡、镍、钴等都可以用碳还原。

(6) 凡是金属氧化物生成自由焓变量在 H_2O 线以上的金属氧化物都能被氢还原。

继金属氧化物标准生成自由焓变量对温度的关系图作出之后，又对硫化物、氯化物、氟化物等作出了类似的图形。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较其它金属能生成更稳定的化合物。这类关系图在焙烧和火法冶炼过程中具有重要的意义，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

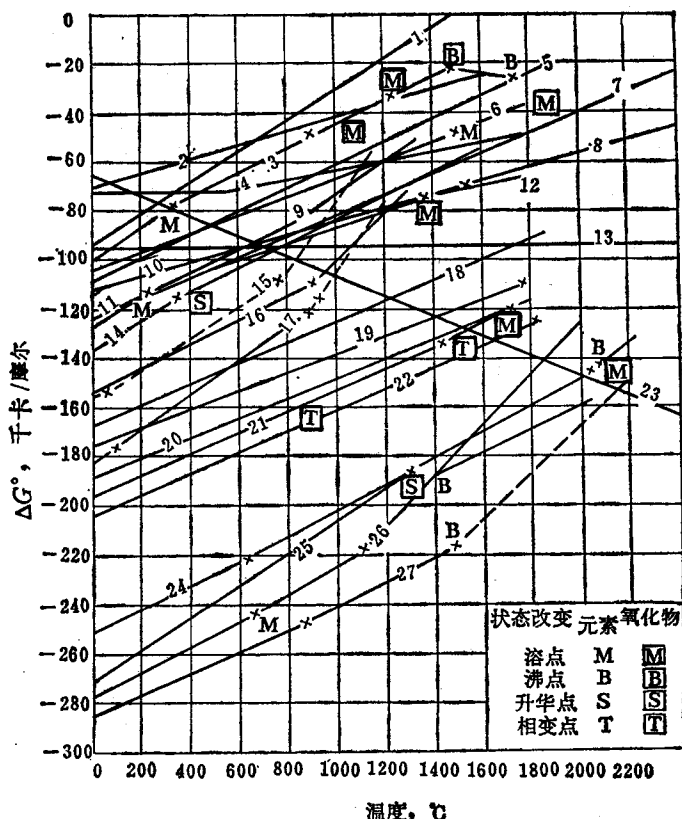


图 1-1 氧化物的 ΔG° - T 图

