

# 化学选矿

HUA  
XUE  
XUAN  
KUANG

[苏] A.C.切尔尼亚科 著 郑 飞 译

5.6

中国建筑工程出版社

# 化 学 选 矿

[苏] A.C.切尔尼亚科 著

郑 飞 译

中国建筑工程出版社

---

本书介绍了处理含多种有用矿物的复杂矿石的新工艺——化学选矿的主要问题。

本书叙述了选择性溶解和分解矿物的理论基础，分析了基于这种过程和再生药剂的选矿方法和流程。研究了在磨矿和机械选别之前广泛使用的、选择性热化学分解和转变矿石的方法。

书中对于难选的选矿中矿的进一步化学处理给予很大注意，叙述了从新的和贫的原料中回收有价值元素的典型的化学选矿方法，以及具有前途的化学和生化（微生物）法。

本书在再版中（第二版）选入和充实了大量的研究资料，其中包括本书作者的研究资料，还有近十年来苏联国内外在工业上应用化学选矿过程的成果。

本书可供选矿和湿法冶金科学工作者及工程技术人员使用，也可供矿冶和化工类高等院校学生参考。

书稿经田钟庸校订，林青和贺德仁参加了第一章的校订。

А. С. Черняк

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ РУД

Издание Второе Переработанное и Дополненное

МОСКВА НЕДРА 1976

\* \* \*

化 学 选 矿

郑 飞 译

\*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

\*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：10 $\frac{1}{4}$  字数：229 千字

1982年8月第一版 1982年8月第一次印刷

印数：1—2,600册 定价：1.10元

统一书号：15040·4148

## 前 言

自1965年本书第一版问世以来，化学选矿法在生产中得到迅速推广，同时有助于理解化学过程本质的科学也有了重大的成就，这是这一时期的特点。编入本书的主要论点已得到证实。在过去的一段时期，不仅在基础科学近代发展方面而且在工艺方面均出现一种趋势，这就是为解决复杂的科学技术任务，除了对所研究的物体认识深度有很大的差别以外，还在理论、方法和见解方面存在着互相渗透相辅相成的现象。在这方面，处理矿石的工艺是一个典型的例子：把选矿和冶金方法灵活地结合起来，积极地应用物理、化学和生物学的成就，是改善工艺指标和制定从所有较复杂的矿物原料中综合回收有价值组分的合理流程的唯一可能的途径。

在修订本书时，作者的任务，不是综合所有的有关应用化学选矿法的文献资料，而是旨在阐明所研究问题的原则看法。

本书与第一版不同，把与其他选矿方法（例如浮选和电选前的酸处理和碱处理）密切相关的、影响主要过程指标的化学作业，也归纳到化学选矿范围之内。这是由于这些作业实质上也是化学选矿法，无须另外再加以特别的研究。

本书仅叙述应用化学方法选别难以精选的中矿以及贫矿石的特殊问题，并未说明处理这种类型原料和标准精矿共同存在的工艺问题。

在本书修订的新版中，除了引用别人的著作外，还大量引用了作者本人在苏联伊尔库茨克稀有金属和有色金属科学研究所化学冶金实验室，和近期在伊尔库茨克大学无机化学教研室所做的试验结果。

## 序 言

最近，联合选矿流程得到了发展。在这种联合选矿流程中，除了一般所采用的基于物理分离单体矿粒的作业外，还采用了可以处理复杂矿石和难选中矿的化学作业。在选矿工艺中，采用化学方法是生产部门的现代要求所决定的，而且也与这类矿石难选有关。这类矿石的特点是组成复杂，矿物各组份细粒共生，品位低，或是所要分选矿物的物理化学性质接近。上述每一因素都使有价矿物难于回收，并可降低精矿质量，或者导致过程的复杂化，而这些困难用一般方法实际上是无法克服的。

为了在处理难选矿石时达到较高指标，与机械选矿作业结合或取而代之的化学方法，即化学选矿，是矿物原料加工工艺的新领域。本书作者把与一般工艺流程有着有机联系的、用途不同的两类过程都归为化学选矿。第一类是基于选择性溶解或化学转化矿石中部分矿物的过程，以便分出脉石和有害杂质，以及有时为了使个别有价元素与呈不起变化或在矿物形式上无重大变化的有价组分分离。该过程一般用以解决与机械选矿法所要解决的相同的任务。由于它与机械选矿方法相似，本书作者把这类过程称为矿物化学分选过程<sup>[211, 215, 218]</sup>。采用化学方法常常要耗费大量药剂，这就大大影响了经济指标。因此特别注意研究药剂的再生方法，对于在工业中制定可行的、包括化学作业在内的选矿流程是必要的<sup>[217]</sup>。

药剂能够再生的化学分选开始成功地应用于处理黑色金属、有色金属、稀有金属和非金属矿，诸如铁矿石，钨矿石，铌矿石，金矿石，锰矿石，磷矿石和其它一些难选矿石实践中。它可保证获得用机械选矿法所不能得到的合格精矿或相当高的有用组分回收率，化学分选与机械选矿作业联合使用是有前途的。在选择性溶解和脉石热分解时，有用矿物的颗粒的解离，常常有助于有用矿物的充分回收，在下一段机械选矿时，更容易得到优先精矿。

第二类 本书作者把处理难选矿中矿和不合格精矿的化学过程列为化学选矿。而上述这些产品不能用机械选矿法有效地选别，或者不能被生产相应合格精矿的工厂所利用。许多企业都感到有必要处理这些产品，因为在某些地方堆积了许多特殊的废料，或在精选厂的矿仓中贮存着中矿，而这些产品中所含的有用金属和矿物变成了无用之物。

这里还应把可以从中获得合格精矿，但是有用矿物损失较大的选矿产品的处理包括到化学选矿之内。有时获得合格精矿是目的，但是与有效综合利用原料的任务存在矛盾，因为对精矿质量的要求与最大限度回收有价值组分的要求存在不协调的地方。当评价选矿流程时，首先必须考虑回收率 and 经济的指标，而不管其产品是否获得矿物或化学形态的产品。如果不合格产品进行化学处理较经济，而且又能保证从矿石中获得较高的有用组分回收率，那么就没有必要力求得到合格的精矿。目前，从贫的产品中回收甚至较便宜的金属和非金属的经济的化学方法已开始出现。在处理稀有金属产品时，由于其价值高，许多化学方法的经济收益是十分显著的。

除此之外，目前，完全适合实际的进行化学选矿的方法并不多。正在进行大量的工作：不仅研究工作具有特殊意

义，而且还要对所推荐的方法进行详细的试验。遗憾的是，常常没有考虑到半工业性的工艺试验是极为严峻的研究阶段，因为它不仅要验证主要的指标，而且还要查明一系列技术和工艺因素以及过程特点的作用和影响。

化学处理难选中矿和不合格精矿与处理合格精矿不同之处在于原料和产品的特性方面。不合格产品的特点是有价成分的含量较低，而且组成复杂，因此，用处理标准原料所采用的方法，处理不合格产品，在技术上或经济上，都是不可取的。需要进一步处理的类似于机械选矿精矿的化学精矿，可以是处理不合格原料的产品。

化学选矿，是合理处理复杂矿石和产品问题的不可缺少的一个环节。对矿石和产品综合利用的必要性，是无人怀疑的。此外，化学选矿的前景是与工业利用所谓贫矿问题相关的。虽然在地质勘探工作迅速发展和新的矿床不断发现的条件下，可以选择最有前途的原料来源，但是不要低估贫矿在发展生产各种有用矿物中的意义。因此，必须同意这样的见解，即“贫矿矿床的经济利用将愈来愈取决于物理的和化学的处理方法的正确结合，因而也取决于选矿工作者、工艺学家与化学家的共同努力”<sup>[189]</sup>。

化学选矿方法迅速发展的前景与人类对金属和材料需求量的增加，以及大量需要铁、铝和许多其它金属和非金属矿物密切相关。可以期待，在最近的几十年间，应用化学方法选别矿石将不断扩大，化学作业将成为许多选矿流程中不可缺少的一部分。

在阐述实际内容之前，首先探讨矿物浸出过程的机理和动力学。及其化学分选的理论基础，着重讨论特种文献中阐述不够而对于理解化学选矿过程又很必要的一些问题。

# 目 录

前言

序言

|                                         |     |
|-----------------------------------------|-----|
| 第一章 选择性溶解矿物的理论基础 .....                  | 1   |
| 第一节 现代的溶解度理论 .....                      | 1   |
| 第二节 溶解度与溶剂结构、组成和性质的关系 .....             | 9   |
| 第三节 矿物的溶解机理 .....                       | 17  |
| 第四节 矿物溶解过程的动力学 .....                    | 39  |
| 第五节 矿物选择性浸出和分解的热力学和动力学<br>的前提 .....     | 52  |
| 第二章 基于选择性浸出或分解矿物的选矿<br>方法和流程及药剂再生 ..... | 67  |
| 第一节 碳酸盐的浸出和分解 .....                     | 67  |
| 第二节 分解碳酸盐所用药剂的再生方法和流程 .....             | 86  |
| 第三节 硅酸盐和铝代硅酸盐的浸出和药剂的再生 .....            | 98  |
| 第四节 磷酸盐的浸出和磷的利用 .....                   | 116 |
| 第五节 氧化铁矿物的浸出 .....                      | 120 |
| 第六节 各种有价矿物的浸出和药剂的再生 .....               | 129 |
| 第七节 从细粒钛铁矿精矿中浸出菱铁矿和石英 .....             | 143 |
| 第三章 选矿中选择性分解和转变矿物的热<br>化学法 .....        | 147 |
| 第一节 随后除去石灰悬浮液的碳酸盐矿石的焙烧 .....            | 147 |
| 第二节 铁矿石和其它矿石在磨矿和机械选别之前<br>的热化学处理 .....  | 161 |

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 第四章 分解选矿中矿中主要有价矿物的化学                |     |
| 处理过程 .....                          | 170 |
| 第一节 原产品的分解 .....                    | 170 |
| 第二节 有价元素的浸出 .....                   | 180 |
| 第三节 化学精矿的沉淀 .....                   | 192 |
| 第四节 从溶液和矿浆中萃取和吸附有价元素 .....          | 201 |
| 第五章 化学选矿的典型方法 .....                 | 230 |
| 第一节 回收铌和钽的硫酸盐-过氧化物法 .....           | 230 |
| 第二节 从难选产品中回收有色和稀有金属的高压<br>釜过程 ..... | 259 |
| 第三节 从钛铁矿精矿中制取人造金红石 .....            | 270 |
| 第四节 化学选矿过程的经济 .....                 | 273 |
| 第六章 处理新的和贫原料的有前途的方法 .....           | 279 |
| 第一节 生化(微生物)浸出矿石和精矿 .....            | 279 |
| 第二节 从深海锰结核中回收有价组分 .....             | 288 |
| 第三节 从贫矿石和砂矿中回收金的方法 .....            | 292 |
| 参考文献 .....                          | 299 |

# 第一章 选择性溶解矿物的理论基础

## 第一节 现代的溶解度理论

化学分选矿物和化学处理选矿产品的过程，多半基于矿物的溶解，并视溶质和溶剂的性质而定。只有根据溶剂和溶质的相互作用，才能比较正确地理解从矿石和精矿中混合和选择性浸出矿物的机理和动力学。为此，最好从了解溶液理论和固体溶解度开始，研究溶解过程的现代物理化学理论。

自古以来就研究溶液的性质，这是因它与科学和生产的发展总进程相关。不同时期都有各国最著名的学者进行溶液的研究，但迄今还没有完整的溶液理论，这是因为物质的液态难以研究。有关固体在液体中的溶解和溶解度的学说也存在类似的情况。这些学说目前还暂以定性和半定量规律为基础，在许多情况下，并不能作为科学地选择性溶剂和溶解条件的依据。

然而，在最近几十年间，由于应用了新的研究方法，并在分子物理和理论化学概念的基础上，进一步总结了溶液的物理和化学理论的成就，溶液性质的研究，有了迅速的进展，其中许多成果，对于应用化学，特别是矿物浸出理论，无疑是有价值的。

从现代的观点来看，真溶液是一种至少由两个组分组成

的凝聚的液体均质体系，这种均匀的分子体系的组成，可在某最终范围内不断地变化。溶解时物质会发生很大变化，在许多情况下，甚至用肉眼都可见到，例如溶液颜色的变化。这与所溶的化合物的原子和离子的性质有关，溶解时，晶体外围的原子或离子释离出来，而与溶剂的分子相结合。

所有现代的液态理论都包含着这一假设，即液相内部分子的运动不同于相应的气相中分子的运动<sup>[101]</sup>。因此，在对称分子的情况下，要根据分子在液体中平移状况来计算总能。此外，还假设分子的能量分为三个组成部分，即仅取决于温度的动能 $E_k$ ；根据物理化学的假设和证明仅为分子容积函数的平均势能 $U(V)$ ；以及取决于两个变量的移位能 $W$ ：

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

大多数有关液态的现代理论，都是以古典的麦克斯韦和波尔兹曼分配定律为基础的。根据统计力学的一般方法，可把液体看作是由大量相互作用的粒子组成的体系，并导出状态（即液体容积、压力和温度之间关系）方程式，同时在分子性质、分子运动和相互作用的基础上，解释液体不平衡的宏观过程和性质。

其中一个有名的液体模型，是基于所谓自由空间，即分子重心可在其间移动的间隙的概念。根据这个理论，液体所占据的容积可分为若干格子，其数目与分子数目相等，考虑到它与所有其余分子相互作用，可看作分子在格子中运动。这个理论，着重说明的是允许分子移动的自由空间，小于液体中分子所占的平均容积，后者由于分子之间近距排斥，结果格子边缘附近区域的分子未能接近。

周围为分子提供的自由空间的大小，决定分子的振幅值。自由空间、分子与其他分子相互作用的位能，以及液体

的其他性质，都可看作是容积和绝对温度的函数。根据在该理论基础上导出的相互关系，以及根据该结论与试验数据的比较，可得出有关液体自由空间特性的大量资料。例如，证明液体蒸发时熵的增大，主要与两相中克分子容积的差异有关。

根据振动理论，在温度接近熔点和在分子的适当浓度下的液体，可看作是能改变自己位置的谐振系统（振荡器——发生振动的物理系统）。分子热振动的中心取决于相邻分子场，并时时随相邻分子场的位移而移动。因此，虽然液体的分子以接近固体粒子在晶体中振动的平均频率振动，但是与固体还不相同，液体中平衡的状况是暂时的且不稳定。

借助这个理论方程式，可近似地描述低温下简单液体的许多性质，但是在高温下，这个理论看来是不够完善的。例如试验表明，在恒定体积下液体的热容，正如该理论所要求的那样，不是恒定的，开始时随着温度上升而下降，通过最低和最高点，在更高的温度下，便急速下降。

液体作为谐振系统概念的进一步发展，由于受到液相中分子所具有的整个振动能的限制，采用了关于存在振幅的均方极限的假设。

从无序理论观点来看，液态处于有序的晶态和无序的气态的之间，液体不同于分子在空间呈杂乱分布的气态，在小容积下，分子呈现一定程度的有序性，称为近序(Ближний порядок)。因此，部分有序的理论适用于液体，同时认为纯液体是由数目相等的被分子占据和未占据的或者说是数目相等的分子和小孔的结点所组成，这样就可直接解释液体的流动性。

但是，有关液体有序程度的知识极为有限。某些作者认为，在沸点时完全无序，另一些作者认为，在熔点时，接近

完全无序。认为，如熔化现象完全与有序变化有关，那么可采用潜热和熔化熵的试验值决定液体的有序程度，但是，显然除了后者有变化以外，还有现在理解和研究不够充分的其他现象。

然而，关于液态处于物质晶态和气态之间的中间状态的概念，看来对于更好地认识一系列现象，首先是液体中固体溶解度极为有益。固态物质的溶解，与固体中质点的所有或部分化学键的破坏和这些粒子与溶剂之间形成新键有关。此时，如果用以熔化的方法研究物质由有序的结晶状态向无序的液态过渡，那么可以评价与晶格破坏有关的溶解过程的一个方面。

已经知道，由于熔化，从固态向液态过渡，物质的体积、膨胀系数、热容和其他性质也随着发生剧烈变化。例如，熵的增大。熵是体系无序几率和无序程度的量度，当熔化高度有序的晶格，例如金属时，熵大为提高，而当熔化弱键的晶格，例如硅酸渣时，熵增大不多。溶化的热量和温度也取决于晶格中质点之间键的强度。

晶格按结构分为：1) 分子晶格；2) 共价晶格；3) 由分子向共价过渡的晶格<sup>[89]</sup>①。

在分子晶格中，由范德华力结合的分子是独立的结构单位。由于这些力弱，分子化合物熔化和升华能一般不超过10~15千卡/1克克分子。这类化合物的熔点一般是低的。必须指出，在各个分子内作用着的较强的键，在分子晶格熔化时并没有破坏。

---

① 根据晶体中组成原子或离子键的类型和排列方法，矿物的晶体结构分为紧密排列结构、骨架结构、层形结构和链形结构，这对于矿物也是有意义的<sup>[32]</sup>。

在共价晶格中，原子或离子是结构单位，在整个晶格中，每对原子或离子键的特性都相同。为了使共价晶格的物质转变为液态，需要消耗很多的熔化潜热。这类化合物的熔点比分子晶格的高，共价晶格本身又分为离子晶格、原子晶格和金属晶格。金属晶格具有与离子和原子晶格相似的特征，但是较接近于原子晶格，因为在向气态过渡时，分成单个的原子。

由于离子和原子键极为牢固，所以破坏共价晶格，需要消耗大量的能。例如，大部分的离子晶体，需在 $300^{\circ}\text{C}$ 以上才能熔化，并具有高的克分子熔化热。

对于矿物来说，过渡晶格是典型的，由于其结构不同，其特点是熔化的能和温度范围极宽。当向熔化状态过渡时，中间晶格的化合物的行为，视其晶格接近于哪一种最终型式而定。碳硫钙和硫酸镁是介于分子晶格和共价晶格之间的中间晶格化合物的实例。其晶格由金属离子和络合离子 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 组成，即在中间晶格中可分出各个原子群，原子群在某种程度上类似于分子。

整个来说，在物质熔化的同时，质点之间的距离及其相互位置发生变化；他们之间的键也产生变化和破坏；这就需消耗一定的能量。因此，完全可以明白以溶解度为一方，以物质熔化热和温度为另一方的关系的实质。这点被И.Ф.施列捷尔（И.Ф.Шредер）所证实<sup>[68]</sup>。对于液体中固体的理想溶液，在所有可能浓度范围内，普遍使用拉乌尔定律（Закон Рауля）<sup>①</sup>和应用有名的克劳齐乌斯-克莱普朗方

---

① 在无限稀释的情况下，液体中的固体溶解度由拉乌尔和居里定律求出，但是对于有限的相当高浓度的实际溶液中的溶质来说，至今尚未找出一般的规律性。理想溶液的理论仅适用于实践中遇到的认为是理想或有限稀释的溶液。

程式，施列捷尔导出方程式：

$$\ln N = - \frac{\lambda(T_{\text{热}} - T)}{RT \cdot T_{\text{热}}} \quad (2)$$

式中  $N$ ——溶液中溶质的克分子分数；

$\lambda$ ——固态物质克分子熔化热，千卡/克分子；

$T$ ——溶质的熔点，°K；

$T_{\text{热}}$ ——发生熔解的温度，°K；

$R$ ——气体常数，等于1.987千卡/(度·克分子)。

这个公式可以计算液体中固体的理想溶解度（仅定性地表示实际溶解度）。但是，根据施列捷尔方程式，可得出某些重要的结论：

1. 液体中某一固体的溶解度随着温度的升高而增大；
2. 在给定的温度下，在液体中熔点较高的固体比熔点低的固体溶解少；
3. 在给定的温度下，在液体中溶解的、具有同样熔点的两个固体，熔化热高的固体溶解的少。

我们是在假定熔化热与温度无关的情况下，导出施列捷尔方程式的。如果考虑  $\lambda$  随着温度而变化，那么可更接近于实际。

液体中固体的实际溶解度，一般不同于理想溶解度，只有在某些个别液体中，一些物质的实际溶解度才接近理想溶解度。图1是与理想溶解度相比较的实际溶解度的特性曲线，在图中理想溶解度用虚线表示。实际溶解度按曲线1变化，与理想溶解度差别不大。在与理想溶解度差异较大时（曲线2），只有在接近于固态物质熔点的温度下，溶解度才接近于理想溶解度。当与理想溶解度差异很大时（曲线3），甚至在接近于固态物质熔点的温度下，其溶解度仍大

大低于理想值。当温度接近溶质的熔点时，溶液产生分层，形成两个液层。图 1 中的曲线表示非电解质的溶液。在强电解质的溶液（碱、酸、盐类水溶液）中，物质的实际溶解度与理想溶解度的差异也很大。

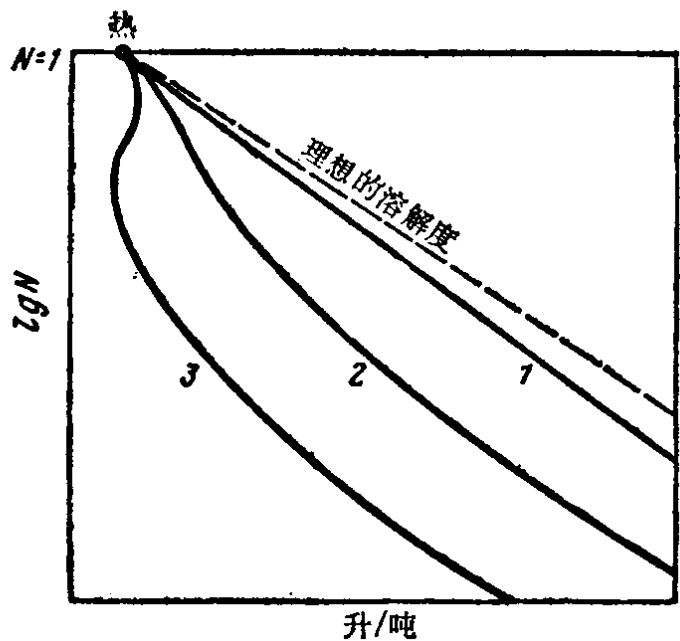


图 1 液体中固体溶解度的曲线实例  
(N—溶解度，克分子分数)

在应用活度概念时，可比较正确地评价固态物质的实际溶解度<sup>[68、248]</sup>。特别是M.И.萨赫帕罗诺夫（M.И.Шахпаронов）导出的溶解度方程式就是以此为基础的。他开始“试图创立溶解度的一般理论”。M.И.萨赫帕罗诺夫的公式如下：

$$N_i^{\text{饱和}} = \frac{N_i^{\text{理想}}}{f_{a_i}^T} \tag{3}$$

式中  $N_i^{\text{饱和}}$ ——组分 i 在实际饱和溶液中的浓度；  
 $N_i^{\text{理想}}$ ——组分 i 在理想饱和溶液中的浓度（克分子分数），它可根据施列捷尔方程式计算；

$f_{a_i}^T$ ——组分  $i$  在温度  $T$  时的活度系数。

为了查明溶解度与分子间力的联系，将  $f_{a_i}^T$  值作为分子间相互作用的函数，代入方程式(3)中。此时对组分 1 而言，溶液是饱和的，同时组分 1 和 2 的分子容积相等，得到溶解度方程式：

$$N_1^{\text{饱和}} = N_1^{\text{理想}} \exp \left\{ - \tau \frac{\beta N_2^2}{RT} \right\} \quad (4)$$

式中  $\tau$ ——表示溶剂和溶质粒子在分子场中的差异及其相互作用能力的系数；对理想和假理想溶液（后者的特点是由于各种分子的有效排斥，生成化合物的倾向得以平衡） $\tau=0$ ；当  $N_1^{\text{饱和}} < N_1^{\text{理想}}$  时  $\tau > 0$ ；当  $N_1^{\text{饱和}} > N_1^{\text{理想}}$  时， $\tau < 0$ ，即溶液中组分粒子之间产生有效的吸引或化学作用；

$\beta$ ——取决于溶液分子平均配位数的值；在计算  $\beta$  的公式中，包括溶液中某种形式的分子数、单位溶液容积中分子总数、分子中心之间的距离和分子可能的位置数；

$N_2$ ——组分 1 的饱和溶液中所含组分 2 的克分子分数。

当组分的分子容积不同时，则溶解度的方程式如下：

$$N_1^{\text{饱和}} = N_1^{\text{理想}} \exp \left\{ - \tau \frac{\beta \varphi_2^2}{RT} \right\} \quad (5)$$

式中  $\varphi_2$ ——组分 1 的饱和溶液中所含组分 2 的容积分数。

方程式(4)和(5)适应于所谓均电溶液 (Гомеодинамный раствор)，在此溶液中，各组分粒子之间的相互作用从属于某一定律，并同样取决于分子中心之间的距离（仅由不具有恒定偶极矩或具有偶极矩的分子组成的中性原子形