

中等专业学校教学用书

化学选矿

冶金工业出版社

ZHONGDENG ZHUANYE
XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU

中等专业学校教学用书

化 学 选 矿

长沙有色金属专科学校 黄尔君 主编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

中等专业学校教学用书

化 学 选 矿

长沙有色金属专科学校 黄尔君 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

河北香河县第二印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 字数 184 千字

1990年5月第一版 1993年4月第二次印刷

印数4,501~7,200册

ISBN 7-5024-0702-2

TD·116(课)定价1.75元

前 言

本书是根据冶金部、中国有色总公司系统中专选矿专业教学计划及《化学选矿》教学大纲编写的。该书简明地阐述了物料热处理、浸出以及浸出液处理的基本原理、基本知识和基本工艺过程；选择了若干难选矿石、选冶中间产品以及金矿石的化学处理实例；编写中注意到金、银以及吸附型稀土矿化学处理在我国的重要性和炭浆工艺近十几年的飞速发展。此外介绍了环境保护的基本知识和选矿厂废水处理的方法。

1979年以来，长沙有色金属专科学校多次修编和使用的中专《化学选矿》教材，为本书编写奠定了一定的基础。

本书由长沙有色金属专科学校黄尔君同志（绪论、第一、二章、第三章第一、二、三、四、六、七节）、吉林冶金工业学校王庆祥同志（第三章第五节、第四章第一、二、三、六节）、南昌有色金属工业学校杨思孝同志（第四章第四、五节、第五章）编写，由黄尔君同志修改定稿并担任主编。全书经长沙有色金属专科学校龚明光教授审阅。

由于编者水平有限，书中错漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1988年7月

目 录

绪论	1
第一章 物料热处理	3
第一节 概述	3
第二节 焙烧过程的热力学基础	4
第三节 还原焙烧	14
第四节 氧化焙烧和硫酸化焙烧	16
第五节 氯化焙烧	21
第六节 烧结焙烧和煅烧	29
第二章 浸出	35
第一节 概述	35
第二节 浸出过程的基本原理	36
第三节 酸浸出	45
第四节 碱浸出	49
第五节 盐浸出	52
第六节 细菌浸出	57
第七节 浸出速度及其影响因素	61
第八节 浸出方法及设备	67
第九节 浸出流程	72
第三章 固液分离与浸出液处理	75
第一节 固液分离	75
第二节 浸出液处理概述	76
第三节 结晶	76
第四节 活性炭吸附	77
第五节 化学沉淀	85
第六节 溶剂萃取	99
第七节 离子交换	121

第四章 化学选矿实践	130
第一节 含金矿石的化学处理.....	130
第二节 难选铜矿石化学处理.....	151
第三节 铝矿化学处理方法概述	158
第四节 钨中矿及钨细泥的化学处理.....	165
第五节 稀土矿的化学处理.....	174
第六节 黄铁矿烧渣综合利用.....	182
第五章 选矿废水处理	186
第一节 水质污染的基本概念及指标.....	186
第二节 工业废水排放标准.....	190
第三节 矿山废水的污染物质及其危害.....	192
第四节 选矿废水的处理.....	196
第五节 矿山废水处理实例.....	205
第六节 选厂回水利用.....	211
第七节 选厂除尘及尾矿处理简介.....	214
主要参考文献	218

绪 论

重选、磁选、电选、光电选等选矿方法都是单体矿物的机械（物理）分离方法。浮选虽然用了一定量的化学药剂以改变矿物的表面性质，但就矿物分离的实质而言，仍然是不同矿物颗粒之间的机械分离方法。这些物理选矿方法，对于某些复杂难选的矿石，由于矿石中的有用矿物晶粒过于微细，嵌布异常致密，要分离的矿物物理化学性质特别相似等原因而不能得到好的结果，故往往只能得到低品位的中矿或含杂超标的不合格精矿。有时将贫中矿反复选别，虽然可以得到少量合格精矿，但有用成分损失极大。此外，有些老窿中深度氧化了的矿石或品位极低的表外矿，由于受到采掘条件、加工成本等影响，也不能使用物理选矿方法。

随着人类对矿物资源需求的扩大，以及高品位易选矿物资源的逐渐减少，近二、三十年，人们愈来愈多地在物理选矿流程中引入一些湿法冶金手段，构成选冶联合流程。由于在这些引入的冶炼作业中，原料中的某些矿物都要发生化学组成的变化，而且其目的是强化选矿过程，所以把它叫做化学选矿。概括地说，化学选矿就是通过化学处理，破坏原有矿物的组成和结构，并按化学成分分离，使选别原料中的有用成分富集得到优质化学精矿（但一般不是金属产品）的过程。

化学选矿工艺流程可以包括下列作业的一部分或全部。原料粉碎及矿物解离，利用焙烧、煅烧的方法对矿石进行热处理，溶浸，沉渣洗涤，固液分离，浸出液净化，利用结晶、沉淀、置换、离子交换、液-液萃取、离子浮选等方法从浸出液中得到金属的化合物，有时也利用电积的方法得到粗金属。水冶过程中有时还包括药剂再生、废液处理等工序。对于作业的选择要根据原矿的物质种类、有用成分含量、对最终产品的要求和成本的高低

而定。例如磨矿、净化、药剂再生、废液处理等作业有时可以省去。从浸出液中回收金属化合物的方法往往只用一种或两种。

当前化学选矿已不限于处理难选原矿，已经发展到处理物理选矿的难选中矿、混合精矿、尾矿以及从矿坑水、洗矿水和尾液中提取某些有用成分等方面。

我国化学选矿在工业上的应用起步较晚，但发展较快。例如：回转窑-一段离析-浮选法处理难选氧化铜矿石，积累了丰富的生产经验，获得了较好的技术经济指标；酸浸-萃取-电积工艺成功地用于工业上处理难选氧化铜矿石；浸出-沉淀法直接从离子吸附型稀土矿中提取稀土氧化物；碳浆（碳浸）新工艺处理难选氧化金矿石已在十多家金矿中得到应用；细菌浸出在生产实践中除主要用于提取铜和铀外，正在研究利用它从石英砂中除铁，从金矿石中除砷；钨、钼、铋等精矿及中矿的化学处理，不仅有效地回收了其中的有用成分，而且改变了产品结构。

第一章 物料热处理

第一节 概述

用溶剂选择性地溶解矿石中的有用成分或有害杂质是化学选矿的主要环节。自然金属、简单的氧化物、碳酸盐、硫酸盐类矿物，可以用酸、碱或盐的溶液直接浸出。大部分的硫化物和硅酸盐都很难溶解，有时某些矿物虽然可以溶解，然而溶解速度太慢，对于浸出没有实际意义。

对于难以溶解的矿物，应先使其成分转化成易溶的化合物，这就是加入某些药剂或气体，进行预先热处理（如焙烧）。例如，铋和钼金属的硫化矿物，可以进行氧化焙烧或硫酸化焙烧，使其转变为易溶的金属氧化物或金属硫酸盐。铜、钴、镍、铁、锡的矿物可以加氯化钠等进行氯化焙烧，使其转变为易溶的金属氯化物。钨的矿物可以用苏打烧结，使其转变为易溶的钨酸钠。

物料预先热处理，不仅可以使难溶的物质转变为易溶的物质，而且有时可以通过加热使其有用成分或有害杂质变成气体挥发出去。例如锡矿石中的锡可以变成氯化锡而富集。钨、铁、金的高砷精矿，可以通过焙烧，使砷变成三氧化二砷挥发以获得合格精矿。赤铁矿、钛铁矿等弱磁性矿物，可以通过焙烧使之转化成强磁性的矿物。

化学选矿的产品可以通过煅烧驱除其中的水分、二氧化碳等，使其有用成分进一步富集。

化学选矿中，物料热处理最常用的方法是焙烧。焙烧是在适宜的气氛中将物料加热到一定的温度（低于物料组分熔点的温度），使其组分发生一定的物理、化学变化，以满足下一步处理作业对原料的要求的工艺过程。经过焙烧的固体物料叫做“焙砂”。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 是在氧化气氛中加热硫化矿，使其中的硫、砷、锑、硒等易挥发的元素变成氧化物部分或全部挥发掉，重金属硫化物则转变为金属氧化物留在焙砂中，这样可以满足下一步工艺处理的需要。

硫酸化焙烧 是氧化焙烧的另一种形式，其不同的是使金属硫化物或氧化物转变成金属硫酸盐，铜、锌、铁等金属的硫酸盐可溶于水。氧化矿进行硫酸化焙烧时，还必须加入一定比例的硫化矿以提供硫酸化所必须的硫。

还原焙烧 是在还原性气氛中使金属氧化物还原成金属或它的低氧化合物。

氯化焙烧 是在氧化或还原性气氛中加热物料，借助氯化剂的作用，使物料中某些成分转变为可溶的金属氯化物或挥发性气态金属氯化物。

氯化离析焙烧 是在特殊的还原条件下的氯化焙烧过程。在这种焙烧过程中，挥发性气态金属氯化物生成后立即在炉中的碳粒表面还原成为金属。

加盐焙烧 在焙烧过程中，加入碳酸钠或硫酸钠、氯化钠等盐类添加剂，使物料中有价组分转变为可溶性的钠盐。

煅烧 是通过加温使碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物受热分解，转化为简单氧化物，以脱除部分挥发性气体的过程。

第二节 焙烧过程的热力学基础

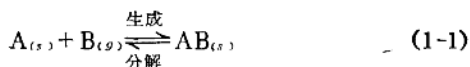
一、焙烧反应进行的方向与限度

研究在给定的条件下，焙烧过程中化学反应进行的可能性、方向与限度，是为了有目的地调节和控制焙烧过程，创造选择性分离有价组分的条件，或使化学反应向所需要的方向进行。

在化学选矿的焙烧过程中，遇到的原料或半成品有硫化物、氧化物、碳酸盐和卤化物等。这些化合物在不同的炉内气氛中加热，会发生不同的化学反应。例如，金属硫化物在有氧存在时加热至一定的温度会发生氧化反应，并变为金属氧化物。金属氧化

物加热至一定温度在碳或一氧化碳作用下会发生还原反应，变成低价金属氧化物甚至于金属。由于焙烧是在低于物料熔点温度下进行的化学过程，故大多数情况下发生的化学反应是只有气相和固相参加的多相化学反应。虽然焙烧过程中温度、压力是变化的，但是焙烧反应的始末态一般都是在恒温恒压条件下形成的。根据焙烧反应的上述特点及热力学中诸状态函数的定义可知，焙烧反应的方向和限度可用反应的自由焓变量来判断。下面以简单的焙烧反应——化合物的生成与分解反应为例来进行讨论。

若化合物AB的生成-分解反应可用下式表示：

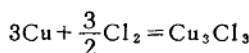
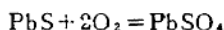
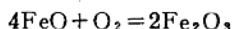
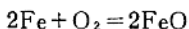
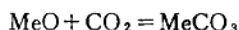


式中 $AB_{(s)}$ ——代表碳酸盐、氧化物、硫化物或卤化物等化合物（固相）；

$A_{(s)}$ ——代表金属或低价氧化物（固相）；

$B_{(g)}$ ——代表氧、二氧化碳或氯等气体（气相）。

例如下列的反应可和通式相对应



对于上面这类反应，A和AB都呈纯固态存在。一般把物质的纯态作为标准状态，令其活度等于1，即 $a_A = a_{AB} = 1$ 。则反应（1-1）的平衡常数 K_{AB} 只决定于气体B的平衡分压 p_B 。因为

$$K_{AB} = \frac{a_{AB}}{a_A \cdot p_B} = \frac{1}{p_B} \quad (1-2)$$

在一定温度下，当反应（1-1）达到平衡时，气体B的压力为一定值，此时的 p_B 为化合物AB在该温度下的分解压。分解压是随温度而变的，随着温度的升高，分解压增大（反应达到新的平衡

状态)。分解压只表示化合物的生成与分解反应达到平衡时，气相的压力，它与某一实际过程是否真的实现平衡无关。常用分解压来比较化合物稳定度的大小（图1-7）。

分解压与化学反应的标准自由焓变量有关。通常把物质为纯态，压力为101325Pa下发生化学反应的自由焓变量称标准自由焓变量，用 ΔG° 表示。它与分解压一样，是温度的函数。各种化合物在298K下的标准生成自由焓可从各类化学、化工手册中查到。由物质的标准生成自由焓，可计算化学反应的标准自由焓变量。

根据化学反应等温式，反应（1-1）的自由焓变量可表示为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{AB}}{a_A \cdot a_B} \quad (1-3)$$

式中 a_i ——在给定温度下，反应中各物质的活度；

T ——绝对温度，K；

R ——理想气体常数 $8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

ΔG° ——标准自由焓变量， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

当反应（1-1）达到平衡状态时，化合物的生成与分解的速度相等， $\Delta G = 0$ 。此时可由式（1-3）和（1-2）得：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{AB} = -RT \ln \frac{1}{p_B} = RT \ln p_B \quad (1-4)$$

这个方程式表示反应（1-1）的标准自由焓变量 ΔG° 与分解压 p_B 的关系。也就是说在给定温度下，反应（1-1）达到平衡时，化合物的分解压可由该化合物在相同温度下的标准生成自由焓进行计算，它是一个定值。

在反应还没有平衡的初始阶段，式（1-1）体系的活度 $= \frac{a_{AB}}{a_A a_B} =$

$\frac{1}{p'_B}$ ，即可用气体B的实际分压 p'_B 来表示，则式（1-1）反应的自由焓变量为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{1}{p'_B} \quad \text{将式（1-4）代入此式得}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \ln p_B + RT \ln \frac{1}{p'_B} = RT \ln p_B - RT \ln p'_B \\ &= RT (\ln p_B - \ln p'_B) \quad (1-5)\end{aligned}$$

由式 (1-5) 可确定反应 (1-1) 在给定始末态下进行的方向与限度。即化合物是分解, 还是保持不变, 要视气相的实际分压 p'_B 和其分解压 p_B 的相对大小来决定。

当 $p'_B = p_B$ 则 $\Delta G = 0$ 生成与分解反应达到平衡, 也就是反应可能达到的限度。

$p'_B < p_B$ 则 $\Delta G > 0$ 逆反应自动进行即化合物发生分解。

$p'_B > p_B$ 则 $\Delta G < 0$ 正反应自动进行即化合物稳定或金属与气体生成该化合物。

对化合物的生成与分解的反应来说, 在给定的温度下, 调节气相的实际分压 p'_B , 可使反应按预定的方向进行。或者变更反应温度, 改变分解压 p_B , 也使反应按预定方向进行(阅煅烧实例)。

对于在恒温恒压条件下, 焙烧过程中发生的一般化学反应即不仅是化合物的生成与分解反应, 还可以是氧化还原反应, 例如反应

$$aA + bB = dD + hH \quad (1-6)$$

此反应进行的方向和限度, 也可用反应的自由焓变量来判断。如果反应的自由焓变量为负值, 则反应 (1-6) 由左向右自动进行。该反应的自由焓变量可以表示为

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

式中符号的意义同前。

而 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 式中 K 为平衡常数, $K = \frac{A_D^d \cdot A_H^h}{A_A^a \cdot A_B^b}$ 。

A_i 为指定温度下各物质的平衡活度 (即平衡状态下各物质的活度)。以 $Q = \frac{a_D^d \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b}$ 表示任意给定的始末态下的活度商。则

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (1-7)$$

由式 (1-7) 可知, 恒温恒压条件下的一般化学反应进行的方向与限度, 可用指定温度下的平衡常数 K 和任意给定的始末态下的

活度商 Q 的相对大小来判断。

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, 即反应可能达到的限度。

当 $Q > K$, 正反应不能自动进行时, 可以人为地改变体系的始末状态, 使正反应自动进行。例如, 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, 均能改变 ΔG 使之成为负值。由此可知, 掌握热力学的规律, 对于调节和控制焙烧过程具有重要的现实意义。

二、标准自由焓-温度图及其在焙烧过程中的应用

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能代表物质本性的标准状态函数作为比较的标准。对于焙烧过程, 通常选择化学反应的标准自由焓变量 ΔG° 作为比较的标准。

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。标准自由焓-温度图即 $\Delta G^\circ - T$ 图就是其中之一。早在1944年艾林汉(Ellingham)首先用氯化物的标准生成自由焓对温度作图, 故 $\Delta G^\circ - T$ 图又叫艾林汉图。

1. 制作 $\Delta G^\circ - T$ 图的基本知识 制作自由焓-温度图的基本依据是吉卜斯-亥姆荷茨方程式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{非标准热力学状态下})$$

即自由焓的增量 = 热焓增量 - 温度 $\times$ 熵增量

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{标准热力学状态下})(1-8)$$

即标准自由焓增量 = 标准热焓增量 - 温度 $\times$ 标准熵增量

其基本的物理意义是:

可用于作功 热焓的 发生无序运动

$$< \quad > = < \quad > - < \quad > \quad (\text{即温度} \times \text{熵增量})$$

的 自由 焓 增 量 所 消耗 的 能量

后一项与物质的状态变化关系最大。因为固、液、气三相中，固相无序运动最小，而气相最大，液相居中。

我们把式 (1-8) 略为整理就可以把它和直线方程对比

$$\Delta G^{\circ} = -\Delta S^{\circ}T + \Delta H^{\circ}$$

$$y = mx + b$$

直线方程式

由此可以看出式 (1-8) 是个直线方程，以 ΔG° 为纵坐标， T 为横坐标作图，函数 $\Delta G^{\circ} = f(T)$ 是一条直线，该直线在绝对零度时与纵坐标的截距是 ΔH° ，即直线的截距为绝对零度时该反应的标准热焓。直线的斜率等于反应的标准熵变量即为 $-\Delta S^{\circ}$ 。它的正负取决于反应前后气相体积的增减，作图时它决定直线的方向，反应若有相变，则直线的斜率改变，亦即直线的方向发生改变（出

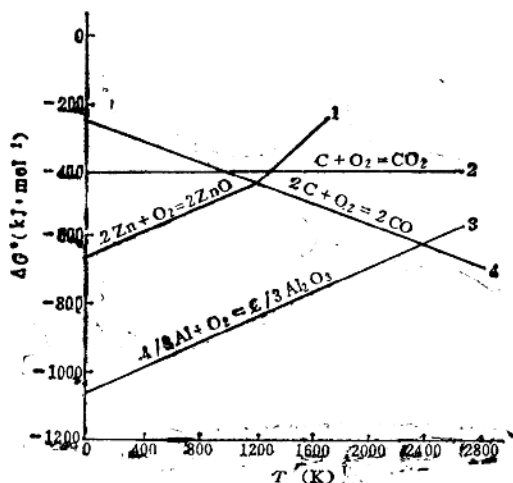
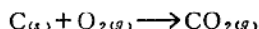


图 1-1 几种氧化物的 ΔG° - T 图

现转折点)。现以图1-1中几种氧化物的标准生成自由焓与温度的关系曲线为例来说明 ΔG° - T 图的作法及其特点。

图1-1中的直线2代表反应



反应前后，气相都是一个单位体积，熵的增量为零或其变化小到

可以忽略不计。所以直线 2 基本上与横坐标平行，即生成 CO_2 的标准自由焓变量不随温度改变。

直线 4 代表反应 $2\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{CO}_{(g)}$

反应前后，气相体积由一个单位变为两个单位，熵的增量为正，令 $\Delta S^\circ = +a$ (a 为正数)，斜率 $i = -\Delta S^\circ = -(+a) = -a$ 说明直线 4 的右端应向下倾斜，它与直线 2 相交于 970K，越过 970K 以后，CO 比 CO_2 更易生成。

直线 3 代表反应 $\frac{4}{3}\text{Al}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$

反应前后，一个单位体积的气相（氧）转入固相，气相体积减小，熵的增量为负。令 $\Delta S^\circ = -a$ ，斜率 $i = -\Delta S^\circ = -(-a) = +a$ ，说明直线 3 的右端应向上倾斜，并且与直线 4 相交。当该反应的温度超过与直线 4 交点对应的温度时，如果有碳存在，则 Al_2O_3 变得不稳定，碳可以夺取其中的氧变为 CO。

图 1-1 中，折线 1 有一个转折点，正对温度坐标的 1180K，此温度为锌的沸点。该点以后，气相体积变化更大，熵变（减小）也更大。因为

$T_1 < 1180\text{K} \quad 2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{ZnO}_{(s)} \quad (\text{气相体积 } 1 \rightarrow 0 \text{ 单位})$

$T_2 > 1180\text{K} \quad 2\text{Zn}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{ZnO}_{(s)} \quad (\text{气相体积 } 3 \rightarrow 0 \text{ 单位})$

令 $\Delta S^\circ_{T_1} = -a_1 \quad \Delta S^\circ_{T_2} = -a_2 \quad \text{则 } |-a_1| < |-a_2|$

斜率 $i_1 = -\Delta S^\circ_{T_1} = -(-a_1) = a_1$

斜率 $i_2 = -\Delta S^\circ_{T_2} = -(-a_2) = a_2$

设 a_1 、 a_2 本身为正数，则 $i_2 > i_1$ ，即 $T > 1180\text{K}$ 以后直线的斜率增大，直线向上翘得更多，出现了转折点。

由图 1-1 对一组氧化物的 $\Delta G^\circ - T$ 图的分析可看出，这种图的优点是可以在所需的任何温度下直接读出各种氧化物的标准生成自由焓，从而知道它们的相对稳定性。它比一些独立的计算能更方便地找出全面系统的信息。

2. 标准自由焓-温度图的应用 运用热力学中的数据及不同温度下对 ΔH_f° 、 ΔS_f° 作简单计算,可以画出各种氧化物的标准生成自由焓-温度图。如图1-2所示。为了便于比较,均按单质或化合物与一摩尔氧作用计算。我们可以从下列几方面来理解和应用 ΔG° - T 图。

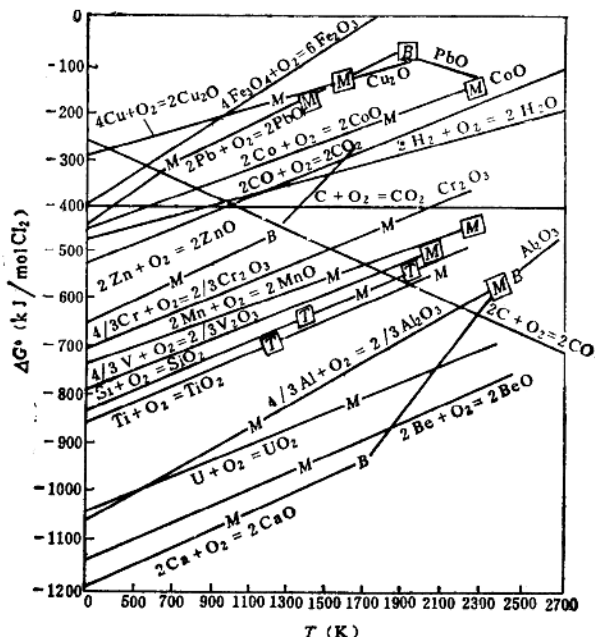


图 1-2 各种氧化物 ΔG° - T 图

状态变化	元素或低氧化物	氧化物
溶 点	M	[M]
沸 点	B	[B]
晶形转变点	T	[T]