第二十五章　矿物的加工利用技术与主要矿物材料

本章概要：

1. 矿物原料的破碎、分级、粒度测定与选矿方法。
2. 利用火法和湿法冶金方法由含铁、铜、铝等金属矿物制备金属材料的原理与方法。
3. 非金属矿物原料的表面与界面改性、热处理、成型、造粒、固化等加工方法。
4. 人工合成矿物的主要技术与方法。
5. 主要矿物材料的工艺技术特性与应用。

矿物资源是人类社会发展和国民经济建设的重要物质基础，是冶金、化工、建材、农业、轻工、航空航天等行业的主要原料。从自然界中开采的矿物资源，无论是用于提取有价金属的金属矿物、还是主要利用其物理化学性质的非金属矿物，首先需要破碎（粉碎）、筛分（分级）、分离、富集、提纯等加工。对于金属矿物来说，还要通过冶炼工艺提取其中的有价金属，而非金属矿物也需要进一步的深加工。此外，除开发利用天然矿物资源外，人类还发明了人工合成矿物材料的方法。

本章简要介绍矿物原料的一些加工利用技术和几种主要矿物材料的应用原理与方法。

第一节 矿物原料的破碎与选矿

一、 粉碎与分级

粉碎是人类向大自然获取赖以生存的矿物资源及高性能矿物原料的有效手段。依据粉碎过程中的施力方式（挤压、弯曲、剪切、劈碎、研磨、打击、冲击），人们发明了不同类型的粉碎设备，如颚式破碎机、反击式破碎机、球磨机、辊压磨、振动磨、搅拌磨、气流磨等，它们的工作特点见表 25-1。

表 25-1　不同类型粉碎设备的工作特点

设备	施力方式	工作特点
颚式破碎机	挤压	多用于高硬度矿石的粗碎和中碎。
反击式破碎机	冲击	具有破碎比大、破碎效率高、产品粒度均匀等特点，适于脆性、纤维状和中等硬度以下矿石的中、细破碎。
球磨机	冲击-磨剥	产物粒度均匀，粒度分布较窄，生产效率高，适于大规模生产。
辊压磨	挤压-剪切	主要适于中硬矿石的中、细碎，多用于小型矿山。
振动磨	冲击-研磨-剪切	适于加工超细粉体。产品最小粒径可达 1μm
搅拌磨	冲击-研磨-剪切	研磨介质一般为直径小于 6mm 的球体。具有研磨、搅拌和分散功能。多用于超细粉体的加工，产品最小粒径可小于 1μm。
气流磨	冲击-碰撞-摩擦	加工的粉体平均粒度可达 1μm，粒度分布较窄，颗粒形态规整，污染少，分散性好。

大块物料粉碎几乎不能一步到位，而是分阶段进行的，大致分为 4 个阶段：破碎、磨矿、超细粉碎和超微粉碎，各阶段产物的粒度特征见表 25-2。

表 25-2　块状物料粉碎各阶段产物的粒度特征

阶段		给料最大块粒度/mm	产物最大块粒度/mm	粉碎比
	粗碎	1500-300	350-100	3-15
破碎	中碎	350-100	100-10	3-15

中国地质大学（北京）矿物材料实验室

	细碎	100-40	30-5	1-20
磨矿	一阶段磨矿	30-10	1-0.3	1-100
	二阶段磨矿	1-0.3	0.1-0.075	1-100
超细磨矿		0.1-0.075	0.075-0.0001	1-1000
超微磨矿		0.075-0.0001	＜0.0001	1-1000

注：1）据王淀佐等（2005）修改；2）粉碎比是指被粉碎物料粉碎前的粒度与粉碎后粒度的比值。

破碎后的粉体往往是不同粒级颗粒组成的混合物料，通常需要进行分级。目前采用的分级方式主要有筛分分级、水力分级和气流分级 3 种。

筛分分级是将粒度不同的混合物料通过单层（单级）或多层（多级）筛子分成若干不同粒级粉体的过程。实验室常用国际标准筛和泰勒标准筛进行筛分分级。前者筛孔直径以 mm 为单位；后者以“目”（每英寸长度上的孔数）作为筛号，以 200 目为基筛，其筛孔尺寸为 0.0075mm，筛丝直径为 0.053mm。工业上常用振动筛和摆动筛进行筛分。前者筛面有垂直振动，振动次数在 600r/min 以上，适于附着性较差的毫米级粗料的筛分；后者的摆动沿筛面进行，摆动次数在 400r/min 以上，适于附着性较强的 0.5mm 以下的细物料的筛分。

水力分级是利用颗粒在水介质中沉降的速度差或运动轨迹的不同进行分级的过程。其特点为：微细颗粒在液体中易分散，分级精度高；颗粒沉降速度小，分级范围狭窄；供料输送等操作简单。一般用来处理 1mm 以下的细粒级物料。

气流分级是利用颗粒在气流中沉降速度差，或者说利用颗粒运动轨迹的不同进行分级的过程，可归纳为分散、分离、捕集和卸出 4 个步骤，主要用于超细粉体的分级。

粉碎及分级后的粉体的粒度，可采用表 25-3 列举的方法进行测定。

表 25-3 粉体粒度测定方法

测定方法	适于测定的粒度范围/mm	测定粒径的含义
金属丝织筛	$>10^{-1}$	筛分径
电成型筛	10^{-2}~10^{-1}	筛分径
显微镜法	10^{-3}~10^{0}	统计径
扫描电子显微镜	10^{-4}~10^{-1}	统计径
透射电子显微镜	10^{-6}~10^{-2}	统计径
库尔特计数器	10^{-4}~10^{0}	统计径
光散射粒子计数器	10^{-5}~10^{1}	统计径
重力沉降法	10^{-4}~10^{0}	有效径
离心沉降法	10^{-4}~10^{-1}	有效径
风力法	10^{-4}~10^{0}	有效径
扩散法	10^{-5}~10^{-4}	有效径
吸附法	10^{-5}~10^{-2}	比表面积径
透过法	10^{-5}~10^{0}	比表面积径
反应速度法	10^{-6}~10^{0}	比表面积径

中国地质大学（北京）矿物加工科学与技术

二、 选矿

从自然界中开采的矿物原料，无论是金属矿物，还是非金属矿物，其有用组分的含量（品位）大多不能满足工业使用的要求，需要做富集（选矿）处理。

矿物原料的选矿方法主要有物理分选法、表面物理分选法和化学分选法三类。

1．物理分选法

物理分选法是采用物理方法对具有不同物理性质的固体物料进行分选的过程，包括重力分选、磁场分选、电场分选等方法。

2．表面物理分选法

表面物理分选法是利用颗粒间的表面物理化学性质差异进行分选的过程，也称界面分选。这类分选方法中，最重要的是浮选法，它是利用矿物表面物理化学性质的差异（特别是表面润湿性），在固-气-液三相界面，有选择性地富集一种或几种目的物料，从而达到与废弃物料分离的一种选别技术。浮选过程中，通常添加能够改变矿物润湿性的特定浮选药剂（包括捕收剂、起泡剂及调整剂），从而改变矿物的可浮性，提高浮选效率和效果。

捕收剂的分子结构一端是亲矿基团，另一端是烃链疏水基团，主要作用是使目的矿物表面疏水，增加可浮性，使其易于向起泡附着。起泡剂的作用是促使泡沫形成，增加分选界面，与捕收剂也有联合作用。调整剂主要用于调整捕收剂的作用及介质条件。其中，促进目标矿物与捕收剂作用的为活化剂；抑制非目的矿物可浮性的为抑制剂；尚有调整介质 pH 的调整剂。

3．化学分选法

化学分选是基于物料组分的化学性质的差异，利用化学方法改变物料性质组成，然后用其他的方法使目标组分富集的资源加工工艺，通常包括化学浸出与化学分离两个过程。化学浸出主要是依据物料在化学性质上的差异，利用酸、碱、盐等浸出剂选择性地溶解分离有用组分与废弃组分。化学分离则主要是依据化学浸出液中的物料在化学性质上的差异，利用物质在两相之间的转移来实现物料分离的方法。典型的化学分选过程如图 25-1 所示。

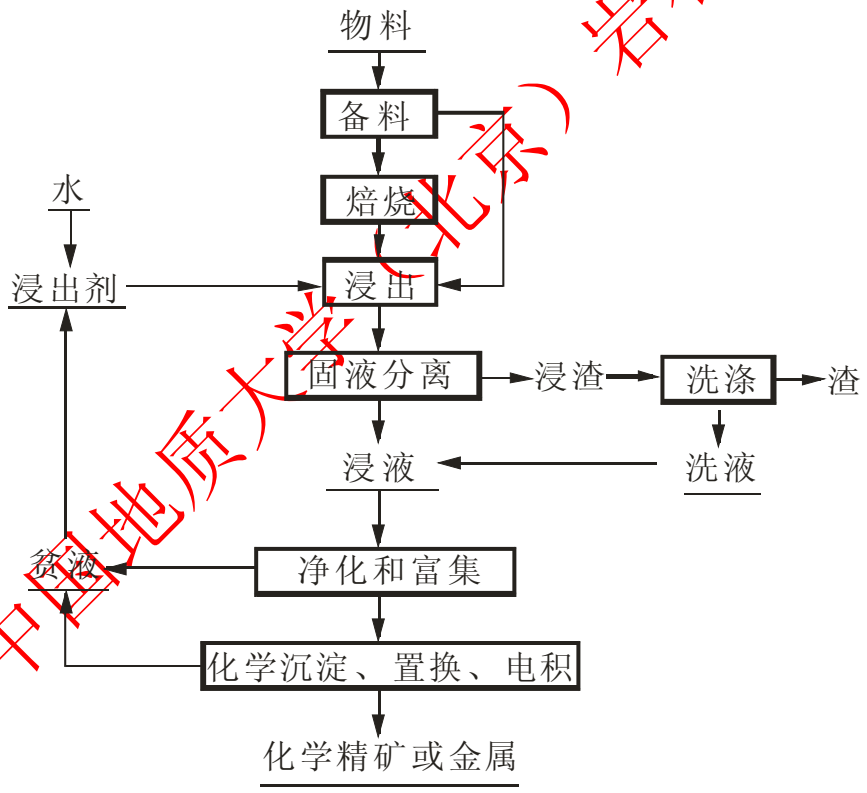


图 25-1　化学分选过程框架图（据王淀佐等，2005）

化学分选法更适合于品位低、嵌布粒度细、组成复杂的矿物原料的分选。

化学分选法既可直接得到有价金属或金属化合物（属于湿法冶金工艺），也可得到非金属材料及陶瓷材料粉末（李洪桂等，2002）。

第二节　金属矿物的加工技术

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室

金属矿物是提取金属元素的主要原料。作为冶金原料的矿石，其中除含有所要提取的金属外，还含有大量杂质组分。冶金过程就是通过特定的加工工艺将有用组分与废弃组分分离的过程。目前，常用的冶金工艺有火法冶金和湿法冶金两种。前者是在高温条件下进行的熔炼过程，主要用于钢铁、铜、铅等的冶炼；后者则是在溶液中进行的冶炼过程，主要用于稀有金属、贵金属以及铝、镍、钴的提取、富集和分离。

1．铁（钢）的火法冶炼

目前，作为炼铁原料的铁矿石主要有磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿和菱铁矿等 4 种。铁的冶炼过程主要发生铁的还原反应和造渣反应。铁氧化物的还原是从高价氧化物到低价氧化物，最后到金属铁的逐级还原。温度低于 570℃时，按 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ 顺序还原。FeO 不稳定，Fe_3O_4 直接还原为 Fe。温度高于 570℃时，按 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 顺序还原。铁的还原既可直接以 CO 为还原剂，也可以通过消耗固体炭生成 CO 实现还原。造渣过程是一个复杂的化学反应过程，是熔剂（主要为石灰石）与矿石中脉石和焦炭中灰分反应生成一种多氧化物熔体中和反应。造渣过程可以实现还原出来的铁与杂质（SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO 等）的有效分离。

钢是以铁为基的合金。钢和铁的成分差异在于，前者含碳量小于 2.11%，后者含碳量大于 2.11%。炼钢过程是一个复杂的氧化和还原过程，是通过冶炼降低生铁中的碳和去除有害杂质，再根据对钢的成分和性能要求添加适量的合金元素，炼出具有较高强度和塑性韧性或具有特殊性能钢的过程，其关键是清除钢水中的杂质，其中最主要的因素是造渣和除渣。

生铁中的杂质在高温下与氧具有较强的亲和力。炼钢过程中，利用氧化的方法向熔池供氧，用氧将其中的杂质氧化形成液体、固体或气体氧化物，这些氧化物又与加入的熔剂作用而形成炉渣并被排除。上述过程中，杂质被氧化并被排除了，但也使钢液中含有较多的 FeO。因此，在炼钢过程的后期，通常加入脱氧剂（如硅铁、锰铁和铝等），使它们从 FeO 夺取氧而达到脱氧的目的。

2．铜的火法冶炼

铜的冶炼主要有火法冶炼和湿法冶炼两种，前者约占铜生产量的 90%。

目前，作为炼铜的原料矿物主要为硫化物矿物（习称硫化矿），如：黄铜矿（$CuFeS_2$），斑铜矿（Cu_5FeS_4），辉铜矿（Cu_2S），铜蓝（CuS）。其次为碳酸盐、硅酸盐和氧化物矿物（习称氧化矿），如：孔雀石 $Cu_2[CO_3](OH)_2$，篮铜矿 $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$，硅孔雀石 $(Cu,Al)_2H_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot nH_2O$，赤铜矿（$Cu_2O$）。少量来自自然铜。

火法炼铜主要使用硫化矿。该工艺是在高温下使铜矿石先熔成冰铜（主要是由 Cu_2S 和 FeS 组成的合金），再将其吹成粗铜。在冶炼炉中部 700~1000℃区域内，对于硫化铜矿而言，氧与铁的亲和力比氧与铜的亲和力强，故氧先与铁化合成氧化亚铁（Fe O），Fe O 又与熔剂作用生成熔渣被除去。在冶炼炉下部 1000~1400℃区域内，没有反应的 FeS 与 Cu_2S 结合生成冰铜。在吹炼的第一阶段，熔融的冰铜再与熔剂混合进行吹炼，硫化铁强烈氧化，生成氧化亚铁和二氧化硫，氧化亚铁和熔剂生成熔渣并被排除，得到的产物为纯的硫化亚铜（白冰铜）。在吹炼的第二阶段，硫化亚铜氧化生成氧化亚铜，它再与未经氧化的硫化亚铜反应生成粗铜（含铜量在 98.5-99.5%）。

3．铜的湿法冶炼

湿法炼铜是用溶剂浸泡矿石使铜进入溶液，然后从含铜的溶液回收铜。这种方法主要用于处理氧化矿石或低品位的氧化物或硫化矿尾矿。湿法炼铜常用的溶剂有硫酸、碳酸氨、硫酸高铁溶液等。进入溶液中的铜可采用如下方法进行萃取：电积法（在不溶阳极和铜阴极之间加直流电压，在阴极产生金属铜）；铁置换法（$CuSO_4+Fe= FeSO_4+Cu$）；溶剂萃取法（先使铜进入不相容的有机相，再从有机相中反萃铜）；蒸馏法[$2Cu_2(NH_3)_4CO_3+O_2=4CuO+8NH_3+2CO_2$]。

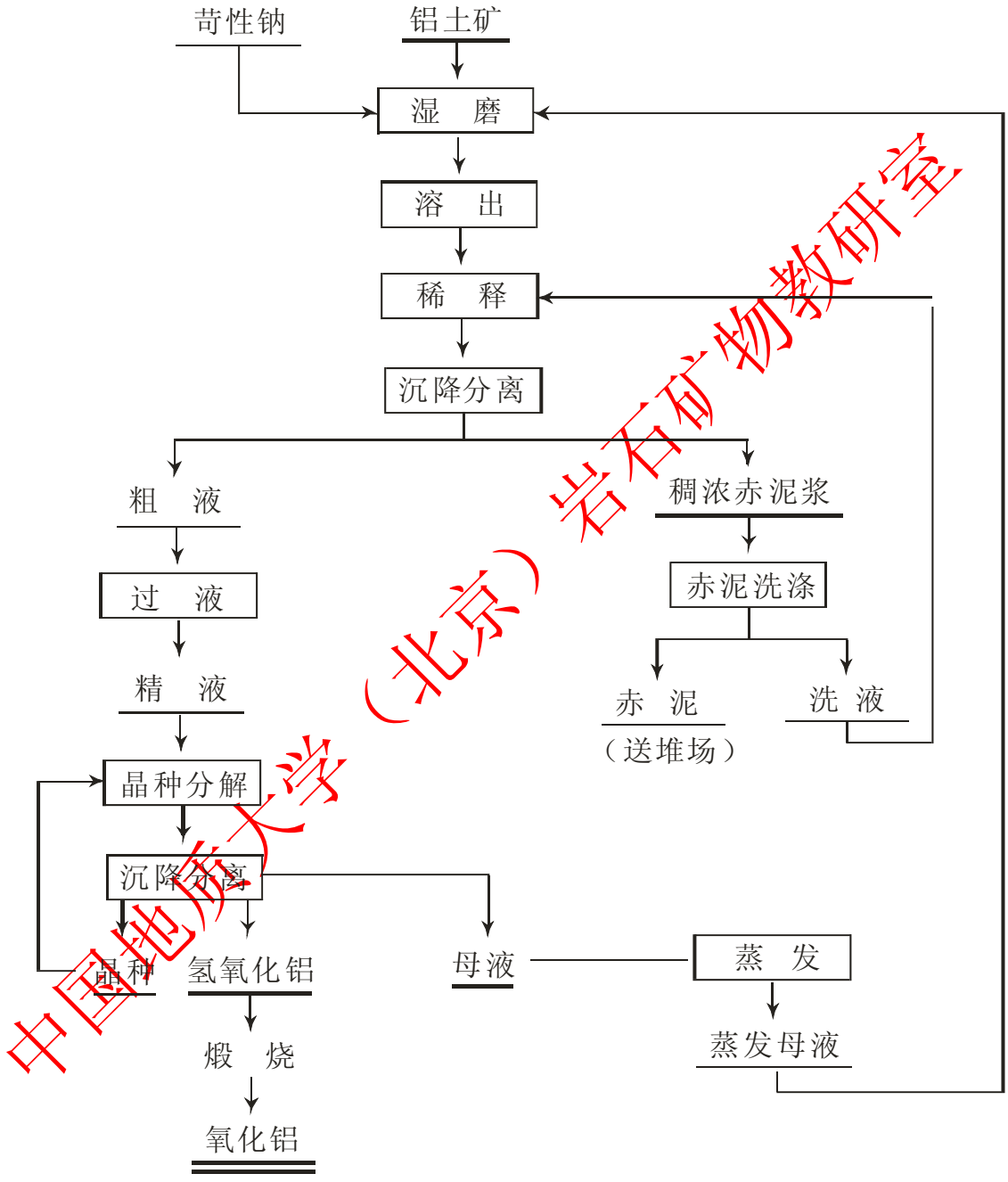
4．拜尔法生产氧化铝

中国地质大学（北京）岩石矿物教材编委

从铝土矿制取氧化铝的方法很多，但拜尔法是占绝对优势的一种方法，目前全世界 90%氧化铝是由拜尔法生产的。

铝土矿（铝矾土）是炼铝的最主要原料，其主要化学组成为 Al_2O_3（50-70%），其他组分主要为 Fe_2O_3、SiO_2、TiO_2。矿物组成以三水铝石（$Al_2O3•3H_2O$）、一水软铝石（γ－$Al_2O_3•H_2O$）、一水硬铝石（α-$Al2O_3•H_2O$）和高岭石为主。

拜尔法生产氧化铝的工艺流程如图 25-2 所示。



中国地质大学（北京）岩石矿物教研室

图 25-2　拜尔法生产氧化铝的工艺流程图（据李洪桂等，2002）

氧化铝再经过冰晶石-氧化铝熔融盐电解法制成金属铝。电解过程在电解槽内进行，直流电经过电解质使氧化铝分解。电解产物，在阴极上是液体铝；在阳极上是氧。铝溶液再经进一步处理可得到纯度达 99.5-99.7%的金属铝。

第三节　非金属矿物的加工技术

与金属矿物一般通过冶炼提取金属元素不同，非金属矿物的工业应用大多是利用其固有的技术物理特性，或利用经加工后形成的技术物理特性。因此，大多数非金属矿的加工除进行常规的破碎（磨矿）、分级和分选（选矿）外，还往往需要进行表面与界面改性、热处理、造粒、成型、固化等特殊处理。

1．表面与界面改性

许多应用领域对非金属矿物的表面与界面性质有特殊要求。比如：非金属矿物作为塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料的填料，其表面性质明显与高聚物不同，因而难以均匀分散，且结合强度较低，需要对其进行表面改性。非金属矿物粉体可以显著提高涂料或油漆的使用效能，但必须对其进行以改善其表面润湿性的改性处理。

表面与界面改性是利用各种材料或助剂，采用物理或化学方法对矿物粉体表面或界面进行处理，从而改善其表面或界面的物理化学性质或物理技术性能，如晶体表面结构和官能团、表面能、表面润湿性、表面电性、表面吸附和反应特性，提高其使用效能和价值。目前常用的改性方法主要有以下几种。

包覆处理改性：又称涂敷，是利用无机或有机高聚物或树脂等对粉体表面进行“包覆”的方法。比如，用酚醛树脂或呋喃树脂涂敷石英砂，可以提高精密铸造砂的粘结性能，从而获得高的熔膜铸造速度。

沉淀反应包膜：是利用化学沉积反应并将生成物沉积在矿物颗粒表面形成一层或多层“改性层”的方法。经过这种处理，矿物的表面光泽、着色力、遮盖力、保色性、耐久性、耐热性等性能会得以改善。比如，在云母表面涂覆 TiO_2 制备的云母钛珠光颜料，是良好的钛白粉替代品。

表面化学包覆：是利用有机物分子中的官能团在矿物粉体颗粒表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆而使颗粒表面有机化的改性方法，是目前无机填料或颜料主要的表面改处理方法。常用的改性剂主要有偶联剂（硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类等）、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸和有机硅等，通常在高速加热混合机或捏合机、流态化床、研磨机等设备中进行。

机械化学改性：是利用超细粉碎及其他强烈机械力作用对矿物表面进行激活的方法，这可在一定程度上改变微颗粒表面的晶体结构、溶解性能（表面无定型化）、化学吸附和反应活性等。这种改性方法程序简单、效率高，但对颗粒具有污染性。

胶囊化改性：是在矿物颗粒表面覆盖均质且有一定厚度的薄膜的过程。被包裹的颗粒被称作“芯或核”，包膜物被称为“膜”。经胶囊化改性的粉体，具有较强的环境隔离能力，对有毒物质具有隐蔽作用。

接枝改性：是在一定的外部激发条件下将单体烯烃或聚烯烃（它们与树脂等高分子基体性质接近）引入矿物表面的改性过程，可以增强矿物填料与高分子基体之间的结合。外部激发条件包括化学反应、电解、等离子体、氧化法、紫外线、高能电晕放电等。

离子交换改性：是利用离子交换对某些具有可交换离子的矿物进行改性的方法。这种方法可以改变层状结构矿物的层间距、层电荷以及孔道结构矿物的孔结构和比表面积，从而提高其吸附、离子交换能力和表面活性。

2．热处理

热处理是利用热物理方法改变矿物原料形态、组成、结构和性能的一种方法，主要有以下方式：

改性热处理：主要是通过热处理使矿物中的吸附水、结构水分解逸出。如加热高岭石使其变为变（偏）高岭石；加热石膏使其变为半水石膏和无水石膏。

中国地质学会（北京）非金属矿物专业委员会

膨胀煅烧处理：主要是通过热处理使矿物体积急剧膨胀。如煅烧蛭石使其变为膨胀蛭石；煅烧石墨使其变为膨胀石墨。

热分解处理：主要是通过热处理使矿物发生分解反应，如煅烧石灰石、菱镁矿，使它们分解形成氧化钙和氧化镁，放出二氧化碳。

熔融处理：是通过加热使固体矿物转变为熔融体的过程，是矿物提纯结晶、玻璃化以及复合材料制备中常用的方法。

3．成型

粉体成型是指粒度较细的粉状物料加水润湿或添加粘合剂后，借助于外力将其加工成具有一定尺寸和形状的块状物体的过程，是矿物原料应用过程中的中间环节。

主要的成型方法有塑性成型、注模成型、模压成型、辊压成型、挤压成型、喷涂成型、造粒成型等（马鸿文，2005）

4．造粒

对于非金属矿物粉体，尤其是微米级或亚微米级的超细粉体，在其应用过程中往往存在易结块、流动性差、透气-透水性差、不易均匀分散、易造成环境污染等缺点，将其造粒是改善其使用效能的有效方法。目前，常用的造粒方法有压缩造粒、挤出造粒、滚动造粒、喷雾造粒、流化造粒等。造粒方法的选择主要依据粉体特性以及对产品粒径大小和分布、颗粒形态和强度、颗粒密度和孔隙率等要求而定。

5．固化

矿物粉体被加工成型的制品，大多需要做进一步固化处理，目的是使制品的性能（功能）达到使用的要求。按固化机理，可大致分为烧结固化和胶结固化两种类型。烧结固化是在热的作用下通过液相胶结或固相的滑移或塑性流动而使粉状物料粘结在一起的过程。胶结固化是不经过相互热反应而是通过物相之间的相互反应或通过粘结剂的作用使粉状物料粘结在一起的过程。

第四节　矿物的人工合成技术

尽管人类使用的矿物原料大部分取自于自然界，但有些天然矿物的物理化学性质、使用性能以及产出量无法有效满足人类活动的需求。因此，人工合成矿物应运而生。特别是当今科学技术的飞速发展，大大促进了人工合成矿物技术的发展。目前，已经发展起来的人工合成方法主要有以下几种。

1．水热法

水热法是在水溶液中合成矿物的方法，也是人工合成矿物的最主要方法之一。这种方法虽然可以在开放体系中完成（如合成沸石、石膏），但更多是在密闭的高压容器中完成的，如合成长石、云母、石英（水晶）、刚玉、绿柱石、蛇纹石、角闪石等。

2．焰熔法

焰熔法是以熔融-结晶法合成矿物的方法，工艺过程为：粉末原料在立式燃烧器中均速抖落，被氢氧焰熔化后滴落在籽晶上，下降过程中不断冷却和结晶，再经高温退火处理即可得到矿物晶体。该方法适于合成刚玉、尖晶石、金红石等高熔点氧化物矿物，是合成宝石的主要方法。

3．熔融合成法

熔融合成法是将原料在常压下熔融，再结晶成块状晶体的过程，可用来合成金云母、尖晶石、莫来石、镁橄榄石等矿物

4．助熔剂法

助熔剂法又称溶剂法或熔盐法，是在常压高温下，借助助熔剂的作用在较低温度下通过熔融-结晶过程合成矿物的方法，其过程与从水溶液中生长晶体类似，关键是选择适当的高

中国地质大学（北京）宝石矿物教研室

温助熔剂，使溶质相在远低于其熔点的温度下结晶。该方法多用于合成刚玉、石榴石、绿柱石以及 $BaTiO_3$、$PbZrO_3$ 等晶体。

5．提拉法

提拉法是在具有一定温度梯度的敞口坩埚内，使晶体与熔体的接触不割断缓慢地向上提拉培养出单晶的方法，适用于合成刚玉、石榴石类、尖晶石等矿物。

6．区域熔炼法

区域熔炼法是将原料逐区熔融并结晶而合成矿物的方法，主要用于合成刚玉、石榴石类矿物。

7．高温超高压法

高温超高压法是利用高温超高压设备，使粉末原料在高温（>500℃）超高压（>1×10^9Pa）条件下通过相变或熔融结晶制备矿物的方法，主要适于在高温高压条件下形成的矿物合成，如金刚石、石榴石类、红柱石、蓝晶石、夕线石、黄玉、硬玉、绿帘石、十字石等。

思考题及习题

1．矿物原料粉碎的施力方式有几种？

2．用含铁矿物原料炼铁过程中主要发生哪些反应？

3．用含铜矿物原料火法冶炼铜的主要过程有哪些？

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室