

湿法冶金技术丛书

翟秀静 肖碧君 李乃军 编著

还原与沉淀

冶金工业出版社

湿法冶金技术丛书

还原与沉淀

翟秀静 肖碧君 李乃军 编著

北 京

冶金工业出版社

2008

内 容 简 介

本书主要介绍了湿法冶金过程中的还原与沉淀过程。还原过程包括电化学还原和化学还原。电化学还原包括铜、铅、锌、镍、钴、金和银等重金属、贵金属的电解精炼和电沉积过程,同时电化学还原法还用于制备各种金属粉体、非晶材料、纳米材料和合金材料;化学还原主要包括气体还原、有机物还原和金属置换还原用于湿法冶金过程中的净化、提纯和产品回收。沉淀过程包括直接沉淀、均相沉淀、沉淀转化、络合沉淀、缓冲溶液沉淀、微乳液法、氧化法、非水溶液沉淀、电解沉淀、高压沉淀等,还介绍了稀土提取过程中非稀土杂质的分离、稀土元素的分组,锌电解液的净化除铁、稀散金属的富集过程和钨钼的湿法冶金等。

本书可供湿法冶金专业人员阅读使用,也可供从事冶金、化工、轻工、生物化工等行业工作的科技人员及大专院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

还原与沉淀/翟秀静,肖碧君,李乃军编著. —北京:冶金工业出版社,2008. 7

(湿法冶金技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4521-8

I. 还… II. ①翟… ②肖… ③李… III. ①湿法冶金—还原 ②湿法冶金—沉淀 IV. TF111. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 107487 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip. com. cn

丛书策划 杨传福 谭学余 责任编辑 王之光 美术编辑 张媛媛

版式设计 张 青 责任校对 侯 珺 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4521-8

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 7 月第 1 版;2008 年 7 月第 1 次印刷

850mm×1068mm 1/32; 14. 25 印张;381 千字;441 页;1-3000 册

40. 00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

出版者的话

《湿法冶金技术丛书》是一套按湿法冶金单元过程编写的丛书。它包括《浸出》、《固液分离》、《离子交换与溶剂萃取》、《还原与沉淀》和《湿法冶金污染控制技术》。

湿法冶金和火法冶金是两种基本的冶金过程。与火法冶金相比,湿法冶金的优点是:(1)适合于处理低品位矿物原料;(2)能处理复杂矿物原料;(3)容易满足矿物原料综合利用的要求;(4)劳动条件好,容易解决环境污染问题。目前,世界上可供开采的矿石品位不断下降,资源的综合利用越来越迫切,环境保护的要求越来越严格,对产品纯度要求越来越高,所有这些因素都会促进湿法冶金技术的迅速发展,并使之越发显得重要。为适应国内外有色金属工业的发展趋势,我们组织中国科学院过程工程研究所、同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室、中南大学冶金科学与工程学院等单位的专家、学者编写了这套丛书。本套丛书的组织和编写工作得到了参编者及其所在单位的热情支持,邓彤研究员帮助我们做了许多方面的工作,在此一并表示衷心的感谢。

湿法冶金流程虽然各种各样,但却都是由若干个单元过程组成的。我们试图通过这套丛书,较系统而详细地将有关湿法冶金各单元过程的实用技术介绍给读者。为此,要求编者撰写时除兼顾各单元过程的基本知识外,把重点放在新技术、新设备、新工艺的实际应用和操作要点上。本书的读者对象为从事湿法冶金、化工和环境保护的科研、生产、管理的工程技术人员,也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

前 言

还原与沉淀是湿法冶金过程的两个重要环节。还原过程包括电化学还原和化学还原。电化学还原包括铜、铅、锌、镍、钴、金和银等重金属、贵金属的电解精炼和电沉积过程,同时电化学还原法还用于制备各种金属粉体、非晶材料、纳米材料和合金材料;化学还原主要论述气体还原、有机物还原和金属置换还原用于湿法冶金过程中的净化、提纯和产品回收。

沉淀过程用于湿法冶金的分离过程,同时沉淀法也用于材料制备,其特点是工艺简单、成本低和操作方便。通过控制沉淀条件,形成了均相沉淀、络合沉淀、非水溶液沉淀、电解沉淀等新的工艺技术。

本书内容汇集了作者多年来在湿法冶金领域从事沉淀与还原的生产及实验方面的相关知识,同时也吸收了近年来国内外专家在此领域取得的最新成果。本书介绍了有色金属冶金湿法流程中的沉淀分离净化方法,例如稀土提取过程中非稀土杂质的分离、稀土元素的分组,锌电解液的净化除铁和稀散金属的富集过程。沉淀技术也广泛用于材料的制备过程,例如陶瓷材料、电池材料和催化剂材料等。本书介绍了贵金属、重金属的电化学制备的工艺技术,也简介了非水溶液电解和材料的电化学还原过程。

本书的特点是针对性强,结合实际,层次分明,并引入近年来国内外的先进技术及方法,可供从事有色金属冶金和化学工程专业的科技工作者参考。

本书共分9章。第1、4、5、6、8和9章由翟秀静编写,第2、7章由李乃军编写,第3章由肖碧君编写。在本书的编写过程中,得

到了李圭华老师、符岩老师的指导和郭瑞、畅永锋、张跃宏、范川林等同学的帮助,在此表示感谢。

由于编著者的水平所限,书中会有不妥之处,请读者批评指正。

编著者

2008年1月

目 录

1 绪论	1
2 金属电化学还原原理	3
2.1 电沉积热力学	4
2.1.1 法拉第定律和电流效率	4
2.1.2 电解质溶液的导电能力	8
2.1.3 电极电势及应用	13
2.1.4 金属离子电沉积	16
2.1.5 离子的平均活度与平均活度系数	24
2.1.6 金属电沉积的影响因素	31
2.2 电沉积动力学	33
2.2.1 极化和超电势	33
2.2.2 极化曲线的测定	36
2.3 电极过程动力学	39
2.3.1 电极极化与电极反应速度	39
2.3.2 氢的超电势与塔菲尔公式	41
2.4 金属电沉积阳极过程	50
2.4.1 金属阳极的钝化	50
2.4.2 金属阳极正常溶解和自溶解	53
2.4.3 不溶阳极 DSA	56
2.5 金属电沉积的阴极过程	63
2.5.1 阴极过程动力学研究	63
2.5.2 电沉积阴极过程的影响因素	65
参考文献	71

3 金属的电化学生产	73
3.1 铜电解精炼.....	73
3.1.1 铜电解精炼机理	73
3.1.2 铜电解精炼生产工艺流程.....	78
3.1.3 阳极中各种杂质在电解过程中的行为	78
3.1.4 铜电解生产设备及技术操作条件	84
3.1.5 铜电解精炼技术条件的选择与控制	89
3.1.6 主要经济技术指标分析	93
3.1.7 铜电解液的净化	96
3.1.8 铜阳极泥的处理	102
3.2 银的电解精炼	110
3.2.1 银电解机理	111
3.2.2 银电解精炼工艺流程	113
3.2.3 银电解技术条件选择与确定	114
3.2.4 银电解技术经济指标	116
3.2.5 银电解精炼设备	117
3.2.6 银电解操作	118
3.3 金电解精炼	120
3.3.1 金电解精炼的机理	120
3.3.2 金电解精炼工艺	122
3.3.3 金电解精炼过程中杂质行为	127
3.3.4 电解液金的浓度的影响	129
3.4 铜的电解沉积	129
3.4.1 铜电解沉积机理	130
3.4.2 铜电解沉积技术条件	131
3.4.3 铜电解沉积技术经济指标	134
3.4.4 铜电解沉积设备的选择与计算	136
3.4.5 电沉积废液处理	137
3.5 镍的电解沉积	140
3.5.1 镍的生产方法	141

3.5.2	镍的电解精炼	143
3.5.3	镍电解精炼工艺	144
3.5.4	镍电解液净化	150
3.5.5	镍电解精炼的技术经济指标实例	153
3.6	锌的电解沉积	154
3.6.1	锌电解沉积机理	154
3.6.2	锌电解沉积技术经济指标分析	159
3.6.3	锌电解车间设备	166
3.6.4	锌电解过程操作实践	170
3.7	铅的电解精炼	172
3.7.1	铅电解精炼机理	172
3.7.2	铅电解的工艺流程	174
3.7.3	铅电解精炼时杂质行为	175
3.7.4	铅电解精炼技术经济条件及指标	177
3.7.5	电解精炼设备	182
3.7.6	铅的周期反向电解	183
3.7.7	电解法提取高纯度铅	183
3.8	锡的电解精炼	185
3.8.1	粗锡的电解精炼	187
3.8.2	硫酸溶液中电解精炼锡时添加剂的作用	191
3.8.3	硫酸电解液电解精炼锡设备	192
	参考文献	193
4	非水溶液电沉积	194
4.1	离子液体电沉积	194
4.1.1	概述	194
4.1.2	离子液体应用于金属的电沉积	197
4.1.3	离子液体[emim]Br-ZnBr ₂ 电沉积金属锌	198
4.1.4	离子液体[emim]Br 电沉积 Zn-Mg 合金	202
4.1.5	离子液体[emim]BF ₄ 电沉积银	205

4.1.6	离子液体[emim]Cl- n AlCl ₃ 电沉积碱金属	208
4.2	非水溶液电解法制备金属铝	209
4.2.1	无水氯化铝的制备	210
4.2.2	体系的电化学性质	210
	参考文献	217
5	材料的电沉积制备	219
5.1	电沉积制备泡沫金属材料	219
5.1.1	电沉积制备泡沫镍材料	219
5.1.2	泡沫铜的电沉积	230
5.1.3	电沉积法制备泡沫银工艺	234
5.2	电沉积法制备金属粉体材料	237
5.2.1	电沉积法生产镍粉	237
5.2.2	脉冲电沉积制备粉体材料	247
5.2.3	超声波电沉积	254
5.3	电化学沉积制备纳米一维材料	257
5.3.1	电化学沉积制备 ZnSe 半导体纳米线阵列	257
5.3.2	电化学沉积制备 CdSe 半导体纳米线阵列	260
5.4	电沉积法制备膜材料	262
5.4.1	电沉积法制备 CdSe 薄膜	262
5.4.2	电沉积法制备 CIS 薄膜	264
	参考文献	265
6	化学还原	266
6.1	金属置换还原	266
6.1.1	置换反应的基本原理	266
6.1.2	置换反应的影响因素	267
6.1.3	置换沉积过程的副反应	268
6.1.4	置换沉积法在提取冶金中的应用	269
6.2	气体还原法	274

6.2.1 高压氢还原法	274
6.2.2 二氧化硫还原法	282
6.3 有机物还原法	286
6.3.1 联胺还原法	287
6.3.2 甲酸还原法	291
6.3.3 草酸还原法	294
参考文献.....	295
7 沉淀反应原理	296
7.1 沉淀的基本原理	296
7.1.1 溶度积和溶解度	296
7.1.2 影响难溶物溶解度的因素	300
7.1.3 难溶矿物的溶解与沉淀平衡	305
7.2 沉淀分离净化机理	307
7.2.1 化学沉淀净化法	308
7.2.2 置换沉淀净化法	317
7.2.3 共沉淀净化法	324
参考文献.....	331
8 冶金过程中的沉淀反应	333
8.1 稀土提取过程中的沉淀反应	333
8.1.1 草酸盐沉淀法	333
8.1.2 氢氧化物沉淀法	340
8.1.3 碳酸盐沉淀法	343
8.1.4 硫酸复盐沉淀法	348
8.1.5 氟化物沉淀法	350
8.1.6 硫化物沉淀法	351
8.2 重金属湿法冶金中的沉淀除铁	352
8.2.1 黄(钾)铁矾法沉淀除铁	353
8.2.2 针铁矿法沉淀除铁	361

8.2.3	赤铁矿法除铁	368
8.2.4	氢氧化铁沉淀法	373
8.2.5	磷酸盐沉淀法	374
8.2.6	硫化物沉淀法	375
8.3	稀散金属回收中的沉淀反应	376
8.3.1	镓的沉淀回收	376
8.3.2	铊的沉淀回收	382
8.3.3	锗的沉淀回收	387
8.3.4	碲的沉淀回收	391
8.3.5	铟的沉淀回收	394
8.3.6	硒的沉淀回收	396
8.3.7	铯的沉淀回收	399
8.4	从钨酸钠溶液中沉淀法除磷、砷	405
	参考文献	406
9	材料制备过程中的沉淀反应	408
9.1	直接沉淀法	410
9.1.1	直接沉淀法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$	411
9.1.2	直接沉淀法制备电池材料	413
9.1.3	沉淀法制备软磁材料	413
9.1.4	沉淀法制备 Y_2O_3 粉体	414
9.2	均相沉淀法	414
9.2.1	均相沉淀法制备纳米 CdS 粉体	414
9.2.2	均相沉淀法制备纳米级 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	415
9.2.3	均相沉淀法制备包覆粉	415
9.3	水解沉淀法	416
9.3.1	水解沉淀法制备纳米 SiO_2	416
9.3.2	水解沉淀法制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉体	419
9.4	共沉淀法	419
9.4.1	共沉淀法制备铁氧体粉体	419

9.4.2 共沉淀法制备氧化物陶瓷材料	420
9.4.3 共沉淀法制备 SrTiO_3 粉体	420
9.5 沉淀转化法	423
9.6 配合沉淀法	427
9.7 微乳液法	430
9.7.1 微乳液法制备纳米 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体	431
9.7.2 微乳液法制备 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 纳米粉体	432
9.8 氧化沉淀法	432
9.8.1 氧化沉淀制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$	432
9.8.2 氧化沉淀法制备铁氧体粉体材料	434
9.8.3 高压氧化沉淀法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉体	434
9.9 溶胶-凝胶法	436
参考文献	439

1 绪 论

还原与沉淀是湿法冶金过程中两个重要环节,同时也是材料制备过程的重要手段。

还原在化学上的定义是得到电子的过程,通常是由化合物转变为金属的过程,还原包括化学还原和电化学还原。

随着科学技术的发展,电化学还原技术在金属提取、纯化和合成等领域得到快速发展,有色金属中的轻金属、重金属、稀有金属和贵金属的提取基本上是采用电化学还原技术来实现的。近年来,各种性能优异的新材料,包括众多种类的合金材料、粉体材料、非晶材料的制备也大量采用电化学还原技术。

湿法冶金过程中的电化学还原主要用于铜、铅、锌、镍、钴、金和银等重金属、贵金属的电解精炼和电沉积过程,是有色金属冶金的主要技术和工艺的组成部分。

化学还原包括气体还原、有机物还原和金属置换还原,主要用于湿法冶金过程中的净化、提纯和产品回收,相对于电化学还原过程而言仅处于附属地位。

化学还原和电化学还原均是材料制备的重要手段。电化学还原法制备各种金属粉体、非晶材料、纳米材料和合金材料已形成重要的产业门类,在国民经济建设中占有重要地位。还原方法与高新技术的结合产生了许多新的方法,例如超声波-电沉积、脉冲-电沉积等方法。

沉淀是有色金属冶金行业湿法流程中的重要工序,也是重要的分离净化方法之一,它具有操作简单、成本低和投资少等优点。沉淀是采取适当措施使溶液中的某组分达到饱和并以固体形态析出后进行分离的方法,它主要有两种方式:

(1) 从溶液中除去杂质,即将杂质从溶液中分离出来,主要金

属保留在溶液中；

(2) 从溶液中析出主要金属的纯化合物，使杂质保留在溶液中。在重金属、稀土和稀散金属的湿法流程中，至今大量采用沉淀分离技术，例如稀土提取过程中非稀土杂质的分离、稀土元素的分组，锌电解液的净化除铁、稀散金属的富集过程和钨钼的湿法冶金等。

沉淀技术也广泛用于材料的制备过程，例如陶瓷材料、电池材料和催化剂材料等。沉淀方法很多，其中包括直接沉淀法、均相沉淀法、沉淀转化法、络合沉淀法、缓冲溶液沉淀法、微乳液法、氧化法、非水溶液沉淀法、电解沉淀法和高压沉淀法等。

2 金属电化学还原原理

随着科学技术的发展,金属电化学还原技术在金属制取、提纯及材料合成等工业中占有越来越重要的地位。目前大部分金属、稀有金属、化合物的制备、贵金属的提取等都是用电化学还原技术完成的。此外,近年来许多领域制取性能优异的材料,如各种合金、功能材料、纳米级复合金属粉、超导材料、陶瓷材料等也都不同程度地采用了金属电化学还原技术。因此,研究电化学还原原理对科学技术和工业生产的发展有着重大的意义。

目前电化学研究和应用的进展都很快,研究领域也在不断扩大,从水溶液介质扩大到非水介质(有机溶剂、熔盐、固体电解质等);从常温常压扩大到高温高压及超临界状态等;实验技术也在迅速提高,计算机数字模拟和实时控制技术也迅速地在电化学领域中得到应用;理论和实际应用研究已进入了分子级水平;电化学正逐步深入到电化学界面分子行为的研究,即电化学界面微观结构、电化学界面吸附、电化学界面动力学和理论界面电化学,这些构成了电化学的基础研究。谱学电化学技术使界面吸附的研究提高到分子水平,对吸附物、吸附键、吸附自由能、吸附分子的空间排布、吸附与溶液中分子间的交换速率、吸附态的作用、结构效应、共吸附、相互作用、光谱数据和量子化学处理等研究都为界面吸附提供了丰富的数据和信息,这些数据和信息为电化学原理和实际应用技术的研究提供了很大帮助。金属的电化学还原已在越来越多的领域中应用,例如:湿法冶金,电解制取和电解合成,电镀,化学镀,表面处理,电铸,污水处理,金属的腐蚀防护,电池,材料制备等等。不管金属的电化学还原用在什么领域,电化学还原原理都是相近和相通的,应用的主体部分是在水溶液或熔盐中进行金属离子的还原。

2.1 电沉积热力学

电沉积热力学主要包括三个方面：

- (1) 电沉积热力学原理及应用。
- (2) 电解质溶液理论及应用。
- (3) 电沉积工艺的研究。

电沉积热力学对金属电化学还原的科研和生产工艺具有指导性的作用。电沉积热力学包括很多方面的知识,本节着重介绍金属离子电沉积的热力学原理和应用方法。

2.1.1 法拉第定律和电流效率

2.1.1.1 法拉第定律

法拉第定律是电沉积过程中最常用的定律,法拉第定律是英国化学家法拉第在 1833 年发现的,法拉第定律主要内容如下:

- (1) 在电极上发生化学反应物质的量与通入的电量成正比。
- (2) 若将几个相同的电解池串联,通入一定的电量后,在各个电解池的同号电极上发生反应的物质的量相等。

电解中通过 1 法拉第的电量,就发生 1 mol 电子电量的化学反应,设电解时通过的电量为 Q ,生成物的物质的量为 n ,反应电子数为 Z ,则法拉第定律可以用式(2-1)表示

$$Q = nZF \quad (2-1)$$

式中 Q ——电解池通过的电量, C;

n ——电极上反应物的物质的量, mol;

Z ——反应电子数;

F ——法拉第常数, $F = 96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$ 。

如果在电沉积中发生如下的反应



若当通入电量为 Q 时,则沉积出金属 B 的物质的量 n_B 和质