

水冶鑄譯文選

第一輯

王懋炎 等編譯



冶金工業出版社

75.118-
121
1-1

水冶鋅譯文選

(第一輯)

王懋炎 等編譯

75.118-121

冶金工業出版社

水冶译文选（第一辑）

王慧炎 等编译

编辑：曾广就

设计：朱毅英

校对：杨云秋

1959年3月第一版

1959年3月北京第一次印刷 3,000册

850×1168·1/32·20000字·印张 $\frac{16}{32}$ ·定价0.70元

中央民族印刷厂印

新华书店发行

书号 1310

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业登记证出字第093号

編譯者的話

随着我国发展国民經济的第二个五年計划的执行，水冶鋅工业将有飞跃的发展。在这方面学习苏联及其他工业国家的先进經驗已成为当前迫不及待的任务。为适应当前形势的要求，特編譯此書以供从事本专业的工程技术人员、管理干部和高等学校有色冶金专业师生在工作或教学上参考。

本書系从水冶鋅生产实践出发，选择对实际操作具有一定指导意义的苏联和其他国家的技术文献編譯而成。全書包括浸出、淨液和迴轉密鋅浸出渣的处理等三部分。此次共选了十六篇，計浸出十篇，淨液三篇和迴轉密浸出渣的处理三篇。浸出部分集中討論浸出操作中除鉄、除砷和錳、浓泥沉淀及氧化鋅烟尘的处理四个方面；淨液部分着重介紹苏联最新成就而已在我国水冶鋅工业上所采用的黄药除鉛及銅渣除氯等几个問題。迴轉密浸出渣的处理是着眼于扩大处理量及原料的综合利用两个方面。文中对这些問題的探討我們認為是有益的和带有启发意义的。

参加本書編譯工作的有栗德萃，陈春台，王懋釗及王懋炎等，由王懋炎負責最后校对。

由于学識不足和缺乏編譯經驗，如有錯誤之处，請讀者指正。

編譯者

于沈阳冶炼厂

00893

目 录

I、浸出部份	1
論水冶鋅中用空气中氧氧化二价鉄离子的机构	1
論水冶鋅中銅化合物对二价鉄的氧化作用	10
論水冶鋅中在硫酸溶液中和时鎢与鉄的共同沉淀	26
鎢的氧化物在硫酸鋅溶液中的溶解度	37
曼尼托巴, 福里——福隆工厂的氧化鋅烟尘处理	41
論廻轉窖氧化鋅浸出过程中的还原物的氧化	63
廻轉窖氧化鋅、挥发物和烟尘的浸出液中有机和无机还原物的快速测定法	71
鋅焙烧矿的反浸出	75
水冶法处理高砷酸鋅精矿	83
鋅焙烧矿浸出中和点的研究	90
II、淨液部分	121
水冶鋅工厂中黄药淨液除鈷問題	121
用銅渣淨化鋅溶液中的氯	129
在各种添加剂参与下用金屬鋅粉沉淀鋅溶液中的鎢	137
III、廻轉窖浸出渣的处理	145
“电鋅”工厂廻轉窖用强制鼓风法处理含鉛鋅物料的经验	145
廻轉窖处理水冶鋅工厂含鉛高的廢棄物	156
廻轉窖处理鋅厂浸出滤渣的热工制度自动調节	167

I、浸出部份

論水冶鋅中用空气中氧 氧化二价鉄离子的机构

Л. С. Гецкин, В. Д. Пономарев

別洛坡里斯基和烏羅沙夫〔1〕曾研究用氧氣氧化溶液中二价鉄的反應速度。上述試驗進行的特點，是在溫度 40, 60 和 80°C 時採用較高的 Fe^{2+} 濃度 (65 克/升) 和游离硫酸濃度達到 200 克/升。該研究的作者曾指出，在該條件下二价鉄的反應對鉄來說是二次反應，並測定了氧化速度系數和計算得活化動能 (Энергия активация) 的大小。

庫茲明和巴甫雪金〔2〕曾研究了在酸性溶液中用空气中氧氧化亞鉄的過程。研究指出了在酸性溶液中銅對氧化過程的加速起了很大的作用，並探討了 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的濃度，溫度與空氣消耗的關係。所研究的溶液是含有 30 克/升 Fe^{2+} ，75 克/升 H_2SO_4 和至 10 克/升銅。

在研究〔1, 2〕中，應用的溶液大大地不同於水冶鋅工業所採用的溶液組成。

試驗進行的方法*

試驗是在化學燒杯中進行的，溶液體積從 0.5 到 1 升。空氣是由試驗用的鼓風機通過直徑 5 毫米的插入杯底的蛇形玻璃管通入的，蛇形管有 10 小孔，直徑各為 4 毫米作為空氣的出口。鼓入的空氣保持一定數量並用玻璃隔膜流量計進行測定。用恆溫器加熱，使溶液溫度保持恆溫 (50°)。由於加入適當過量的純氧化鋅，使溶液的 pH 值保持在 5—5.2 一定範圍內。在試驗中，為了研究最初溶液 pH 值的關係，故在開始氧化之前加入稀苛性鈉溶液至所要求 pH 值，以帶有玻璃電極和甘汞電極的電位測定方法測定 pH 值。在所有試驗中，保持一定的溶液鼓泡層的高度。為了防止液體體積的減少以保持原來的水平加入蒸餾水補償溶液鼓

* 在試驗進行中有 Б. С. 普羅尼娜和 Н. Г. 車倫岡尼可娃參加。

风时的蒸发损失。

被氧化溶液开始 pH 的影响。曾在不同开始 pH 值的溶液(从 3 到 7 的范围内)中进行试验,溶液是采用一般水冶锌工厂中的中性浸出液。

已确定,在空气中氧化 Fe^{2+} 的同时,溶液的 pH 下降。此由于在所研究的 pH 值范围内同时发生铁化合物的氧化及水解作用,而与开始 pH 值无关,它的终止值固定在 2.8—3.0 范围内,如溶液继续鼓风, pH 值不再变化。pH 低于 3 时铁几乎不发生氧化作用,为了获得最大的氧化速度必须保持最高的 pH 值,但被氧化的溶液 pH 值不能提至 5.2 以上,因为此时锌开始水解。试验结果表示在图 1 中。

在图 1 中,明显地看出,对我们试验的条件来说,在一定温度及一定量空气消耗量下,铁的氧化程度与溶液的起始 pH 值的关系可用对数曲线表示出来。

空气消耗量的影响。空气消耗量在 1.9—24.4 升/分范围内变动,保持一定的温度与溶液的 pH 值。被氧化的铁数量在试验过程中每 15 分钟测定一次。在原含量中有 70、80 和 90% 的铁氧化。

试验结果如图 2 曲线所示。

从图 2 中明显地看出,在空气消耗量约达 15.1 升/分时,随着空气消耗量的增加,铁氧化所需时间急剧的下降。但是进一步提高空气消耗量,铁氧化所需时间减少不多。

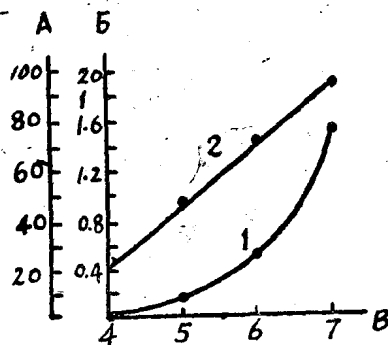


图 1 二价铁的氧化程度与溶液开始 pH 值的关系

A— Fe^{2+} 氧化程度 (%) (1);
B—氧化的对数百分率 $\lg\%$ (2);
B—溶液的起始 pH 值

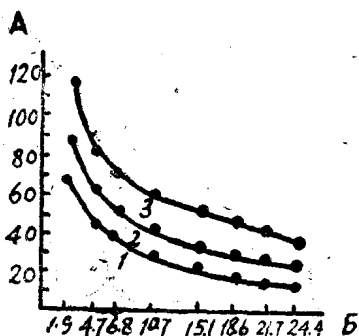


图 2 二价铁的氧化速度与空气消耗量的关系

A—氧化 Fe^{2+} 必需的时间(分)；
B—空气量(升/分)对原溶液中铁的氧化百分率(%)
1—70, 2—80, 3—90

所以,过程是具有扩散动能(Диффузионно-Кинетический)的特点。在空气消耗量较大时,氧化速度主要是被过程的化学阶段所限制,在空气消耗量小时,被扩散阶段所限制。

硫酸锌浓度的影响。在其它相同条件下(pH、空气耗量、温度),所研究溶液中锌浓度在10—150克/升范围内变动。已确定出,提高溶液中锌浓度,铁的氧化速度便下降。此可以解释为溶液中硫酸锌的存在使氧在溶液中溶解度降低。表明溶液中盐类浓度和气体溶解度的关系,在塞齐诺沃(Сегенова)实验式中可以找到说明。

为了研究温度和被氧化的化合物沉淀对氧化速度的影响,下列试验是用含 Fe^{++} 2克/升和 Zn 120克/升, $\text{FeSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ 的水溶液进行试验。

温度的影响。在所引的一系列试验中,铁被氧化到 Fe^{++} 0.1~0.2克/升,此数相当于原含量的90—95%。在一定的pH值(=5)和一定的空气耗量(24.4升/分)下,温度为20, 40, 50, 60 和 70°C时进行试验。

得到的试验数据平均值和计算说明在表中。

所得数据构成的曲线如图 3 所示。

从表中可得出,在我们试验条件下用空气中氧氧化二价铁的反应(在一定的pH值和空气耗量)符合了第一级反应速度的常

温度对氧化程度的影响

从試驗开始 所经历的时间(分)	溶液中残留 的 Fe++ 浓度 克/升	Fe++ 数量 克分子/升		Fe++ 氧 化百分率 (%)	反应速度系数	
		已反应的	残留在溶液 中的		第一级 K_1	第二级 K_2

温 度 20°

60	1.8	0.001	0.032	10	0.00150	0.058
120	1.6	0.007	0.029	20	0.00177	0.057
180	1.5	0.009	0.027	25	0.00150	0.052
240	1.4	0.011	0.025	30	0.00152	0.051
300	1.3	0.013	0.023	35	0.00149	0.052
360	1.2	0.015	0.021	40	0.00149	0.052
420	1.06	0.017	0.019	47	0.00153	0.058
480	0.9	0.019	0.017	55	0.00157	0.065
540	0.8	0.021	0.015	60	0.00160	0.072
600	0.7	0.023	0.013	65	0.00163	0.080

平均 $K_1 (20^\circ) = 0.00153$

温 度 40°

60	1.45	0.010	0.016	28	0.00537	0.204
120	1.0	0.013	0.013	50	0.00577	0.231
180	0.8	0.022	0.014	60	0.00525	0.242
240	0.55	0.026	0.010	72	0.00534	0.263
300	0.4	0.029	0.007	80	0.00554	0.383
360	0.3	0.031	0.005	85	0.00549	0.485
420	0.2	0.032	0.004	90	0.00525	0.529

平均 $K_1 (40^\circ) = 0.00543$

温 度 50°

60	1.05	0.017	0.019	50	0.0107	0.462
120	0.60	0.026	0.010	70	0.0104	0.956
180	0.35	0.030	0.003	85	0.0100	0.326
240	0.15	0.033	0.003	92	0.0104	1.273

平均 $K_1 (50^\circ) = 0.0103$

温 度 60°

30	1.2	0.015	0.021	40	0.0179	
60	0.4	0.0255	0.0105	70.8	0.0206	
90	0.3	0.0305	0.0055	85	0.0203	
120	0.15	0.033	0.003	92.5	0.0205	
140	0.03	0.034	0.002	96.0	0.0201	

平均 $K_1 (60^\circ) = 0.0198$

温 度 70°

20	1.0	0.018	0.018	50	0.0346	
30	0.7	0.023	0.013	65	0.0344	
40	0.39	0.029	0.007	80.5	0.0412	
50	0.25	0.031	0.005	87.5	0.0394	
60	0.1	0.034	0.002	95.0	0.0387	

平均 $K_1 (70^\circ) = 0.0376$

数的方程式。获得的反应速度常数值处于允许误差范围之内，这些误差是由于试验偏差所引起的。

因为溶液温度的提高，氧的溶解度降低。所以，我们计算反应速度不仅考虑到温度对反应速度的影响并且反映了提高温度而使氧溶解度降低所引起的反应速度的变化。

因为对所进行试验溶液中的氧绝对溶解值还不知道。所以，我们采用在不同温度时水中氧的溶解度吸附系数作为对氧溶解度变化常数的校正值。

当插入上述校正值时，获得如下常数； $K_{4,0} = 0.00728$ ， $K_{5,0} = 0.151$ ， $K_{6,0} = 0.0307$ 和 $K_{7,0} = 0.0620$ ；这些常数仅考虑到在一定条件下温度对氧化速度的影响。相应地，这些反应速度的温度系数等于 $\sqrt[5]{\frac{0.0620}{0.00158}} = 2.08$ ，温度反应系数值是大于 2，所以，在既定的实施条件下，此多相过程（Гетерогенной процесс）是被溶解在溶液中氧对 Fe^{2+} 离子氧化的化学反应所控制。当溶液温度从 20° 提高至 70° ，化学反应速度增大 39 倍。

按照吉波斯（Гиббса）平衡式计算，已确定溶液温度从 20° 提高至 70° 时，在固相表面层氧的吸附数量减低 1.17 倍，那是不大的。

从所提供的数据中明显地可看出，在既定实施条件下，吸附过程与化学反应相比较变化是不大的。但是，提高温度对反应速度将有决定性的影响。

被氧化的铁化合物沉淀的影响。如前所指出，在一定 pH 值时，被氧化的溶液化合物的氧化反应与氧化后化合物的水解反应是同时进行的，这是用空气中氧氧化二价铁所采取方法的特征。氧化后生成的铁化合物沉淀存在于氧化过程溶液中，对反应过程可能有影响。

为了测定该沉淀物对二价铁氧化速度的影响曾进行试验，实验的要点是：一组试验是每隔三十分从被氧化的溶液中过滤，将生成的铁氧化化合物的沉淀分离，滤液继续鼓风氧化；另一组，相同溶液用通常方法氧化生成的沉淀不分离。此后，亦试验了同

样的原溶液，但是在开始氧化之前溶液中加入呈 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的三价铁 2 克/升；在 pH5.2 时加入的 Fe^{3+} 即沉入渣中，因此，并无氧气消耗在它的氧化上。

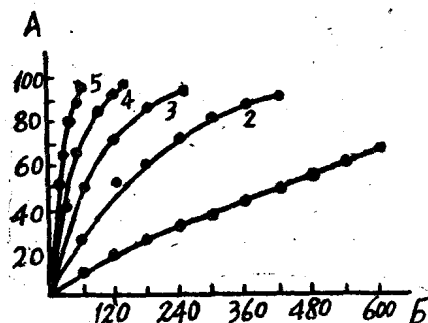


图 3 二价铁氧化程度与溶液温度的关系

A— Fe^{2+} 被氧化的数量(%)；

B—时间(分) 温度(°C) 1—20, 2—40, 3—50, 4—60, 5—70

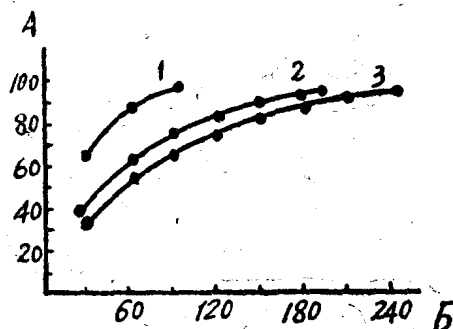


图 4 二价铁的氧化程度与三价铁沉淀物数量的关系

A—铁氧化程度(%)；B—时间(分)

1—在铁的氧化沉淀渣和 2 克/升 Fe^{3+} 存在情况下；

2—在铁的氧化沉淀渣存在情况下；

3—在铁的氧化沉淀渣分离情况下

試驗結果用图解表示在图 4 中，从图中可以看出，氧化 95—96% Fe^{2+} 在分离沉淀渣的情况下需要 240 分鐘，在铁氧化沉淀渣存

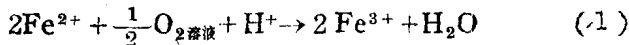
在情況下需要 195 分鐘；在沉淀渣存在的情況下預先在試驗溶液中加入 Fe^{+++} 2 克/升，則需要 90 分鐘。如此，三價鐵的氧化沉淀渣對用空氣中氧氧化二價鐵的氧化反應的決定性的觸媒作用，已為所進行的試驗所証實。

克良卡司和契日可夫在用臭氧氧化鈷的溶液時對關於沉淀渣的接觸作用亦曾下過結論。他們曾確定了，在溶液中存在或加入新鮮的氫氧化鈷沉淀物強化了用臭氧氧化時鈷的分离反應。

結果的討論

存在游离硫酸和不含固体沉淀渣是在庫茲明和巴甫雪金的試驗及別洛坡里斯克 (2) 和烏羅沙夫 (1) 試驗中鐵氧化反應的條件的特征。

在上述作者研究的條件中所發生反應，以離子反應式表示之，按我們的見解，可按下列方程式代表



從 (1) 式中可以看出，有二個二價鐵離子參與反應。因此，對鐵來說反應是雙分子的。

在我們試驗中，在另一條件下進行，用空氣中氧氧化二價鐵的氧化反應，其不同點是一系列要素：

1) 氧化反應發生在 $\text{pH} = 5$ 時，因此，隨着反應的是氧化後的鐵化合物的水解。在別洛坡里斯克和烏羅沙夫 (1) 試驗中，氧化了的化合物的水解反應是不會發生的。

2) 在我們試驗中氧化的最終產物呈氧化的鐵化合物沉淀渣形式，遺留在整個氧化過程溶液中，並且是反應的觸媒劑。

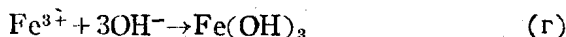
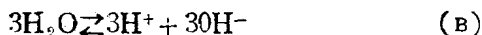
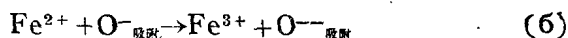
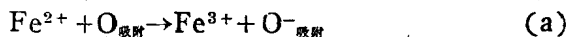
3) 在我們試驗條件下，二價鐵的氧化反應是第一級反應。在別洛坡里斯克和烏羅沙夫試驗中氧化反應是屬於第二級反應。

弗羅明克指出，氧的吸附作用存在各種不同形式。氧對金屬和其它固體物質表面的行為是取決於氧與金屬表面的聯結形式。當相互作用性質變化和隨着時間的久暫，從一種聯結形式可以轉

变为另一种联结形式，在表面上吸附的氧可以呈原子状态、带负电荷的分子状和其他使氧呈活潑氧化剂的形式。

我們設想，在我們試驗里溶解的氧吸附在沉淀渣的表面，因是得到活化，三价鉄沉淀渣对二价鉄的氧化反应的触媒作用証实了关于氧化机构的假想，該机构是基于活化了氧的吸附作用。

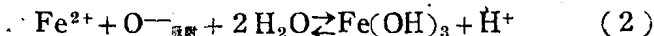
在我們試驗条件下，吸附状态的氧的氧化过程可以系統地用下列离子反应表示：



H^{+} 和 OH^{-} 离子在氧化过程中的作用是十分重要的，因为在水溶液中它們是属于最活潑的离子之列。

氧化反应，开始时可按 (a) 或 (б) 阶段进行，后来通过 (г) 和 (д) 阶段进行。

例如，一个 Fe^{2+} 离子按 (б), (в); (г), (д) 的方法发生氧化反应，可用下面总的方程式来系統地表示。



从所提出的流程来看，总的氧化反应是逐阶段进行的，在各个阶段中参与反应的是一个鉄离子，故对鉄來說反应是单分子的。

存在有游离硫酸情况下，氧化鉄时从方程式(1)中可看出氧化反应的结果是兼併了氢离子；在我們同样的情况下，从方程式(2)中可看出是放出氢离子。其实质的区别是氧化反应进行的条件——接近于中性的介质中的氧化和在酸性介质中的氧化的不同。

按照我們见解，氧化过程可設想成下列几个阶段：1) 氧被溶液吸附 (形成溶解状态的氧)；2) 溶解状态的氧吸附在氢氧化物表面和变成原子状态氧而获得活化；3) 被活化了氧发生的化学氧化过程 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ；4) 氢氧化物的生成。

上述試驗已确定了，随着溶液的最初的 pH 值的降低，二价铁的氧化作用剧烈地下降，在 $\text{pH}=2.8-3.0$ 时，氧化作用几乎停止进行。

如格拉莫夫 (5) 所证明的，在水冶锌条件下三价铁氢氧化物最初形成约在 $\text{pH}=3$ 时发生。在此一定条件下，固相仅处在形成阶段，故氧在沉淀物表面的吸附和活化作用还是十分小的。按我们的意见，这就是当 pH 值低于 3 时 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 氧化反应速度十分小的最基本的原因之一。

从平衡系统的氧化还原电位的计算的著作确定了溶液 pH 值从 3 增大至 7 时，反应 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化电位的负值增大了 2.3 倍，故二价铁氧化程度在 pH 值从 3 提高至 7 时将剧烈地增大。因为氧化电位愈负氧化过程愈可能发生。

就有关的热力学计算的著述，也证明了提高 pH 值对二价铁氧化反应创造了更有利的条件。反之，降低 pH 值将使二价铁氧化反应不向所希望的方向进行。

这个論题被全部前所进行过的試驗所証实。

結 論

1. 証明了，二价铁氧化速度与溶液 pH 值的关系，提出了平衡氧化还原电位的計算。該計算指出了提高 pH 值使平衡向生成三价铁的方向进行。

2. 証明了，pH 值在 3 至 7 范围内，用空气中氧氧化二价铁的反应对铁来说是属于第一級的，其反应速度的温度系数等于 2.08。表明了在一定条件下，过程的进行是具有动力学的特性。

3. 二价铁氧化机构的研究，証明了此过程中铁化合物的氧化沉淀渣对氧的吸附作用是起很大作用。

論水冶鋅中銅化合物對二價鐵的氧化作用

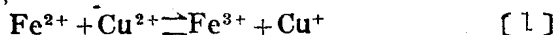
А. П. Снурников, В. Д. Пономарев

當亞鐵氧化成高铁状态后，鐵才能从溶液中除去。水冶鋅中最广泛采用的對鐵的氧化剂是軟錳矿，最近，有采用空气中氧达到此目的。

銅對此氧化過程中的触媒作用最初为萊尼斯吨所发现；阿納孔达鋅厂采用硫酸銅沉淀鐵实践也証明这点；孟山都工厂記載中也有在中性介质（среда）中有銅离子存在时可用空气来氧化亞鐵；銅的良好效果在席勒賓鋅工厂和 Л. С. 克契金（4）的實驗室中都曾加以注意，但是在水冶鋅的文献中，既未找到銅對此氧化過程的触媒的解释，又未指出直接用銅化合物氧化亞鐵的可能性。

本文是涉及銅的氧化还原性能 and 在水冶鋅条件下銅化合物使亞鐵氧化的可能性的研究工作。銅的触媒作用的机构也是研究的对象。

銅与鐵离子的直接氧化还原反应可写成：



文献中指出，反应〔1〕是向两个方向进行的。И. М. 柯尔特格夫和 Е. Б. Ш捷尔認為，應該用高錳酸鉀滴定由于三價鐵离子和亞銅离子相互作用所生成的亞鐵离子的方法来間接測定亞銅离子的量。

В. Н. 柏特扎洛娃引証斯瓦爾茲的說法也推荐利用此反应，用高錳酸鉀法来測定亞銅。詳細的反应可在 С. Ю. 法因別尔克和 В. С. 西罗卡姆斯基的著述中找到。这些作者都認為 Fe^{3+} 和 Cu^{+} 的相互作用的反应是在酸性介质中进行的。关于 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 的相互作用在米勒所著一書中，曾有数据証明在中性介质中 FeSO_4 和 CuSO_4 反应的可能性，反应結果获得盐基性硫酸高铁和亞銅

的氢氧化物。

从分析化学所举的例子，也可证实反应〔1〕是向两个方向进行的。

文献中把反应〔1〕的趋向取决于介质的“酸性”和“中性”的概念不能看作是全面的。反应〔1〕朝铜的氧化方向进行起决定性作用是半电池的标准氧化还原电位的数值：

$$E \text{ Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0.77 \text{ 伏};$$

$$E \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+} = +0.17 \text{ 伏}.$$

众所周知，标准氧化还原电位是在含氢离子 1 克离子/升的介质中测定的，即在酸性介质中测定的。故上述作者对酸性介质中反应向铁还原方向进行的引证，并非没有它的理论基础的。

很明显地，只有中性介质中铜和铁的氧化还原电位激烈变化，才能使此可逆反应向铁氧化方向进行。因此，第一部分工作要研究在类似水冶锌过程各种条件下的铜和铁的氧化电位。

中性介质中铜和铁的氧化还原电位的变化

氧化还原电位的数值，由涅伦斯特-庇特斯公式所决定：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{氧化}}}{C_{\text{还原}}} \quad (2)$$

为使以后讨论简化起见，我们利用以离子浓度代替活度的公式：

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{C_{\text{氧化}}}{C_{\text{还原}}} \quad (3)$$

式中： E_0 ——标准氧化还原电位；

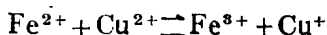
$C_{\text{氧化}}$ ——呈氧化状态的离子的浓度；

$C_{\text{还原}}$ ——呈还原状态的离子的浓度。

由此可以看出，呈氧化和还原状态的离子浓度是〔3〕式中的可变的数值，从此公式应得出溶液中金属离子含量对电位值发生的影响和在此离子浓度下种种不同形式的相互作用的因素。从这些因素，可以推断溶液中铬盐状态的存在和随介质 pH 值的变动而改变的相态（Фазовой состояние）。

对焙烧锌精矿浸出的理论和实践有意义的，是指出了系统中相态对铜与铁的氧化还原电位的影响，其因素须详加观察。

反应：



可以看成是两部份反应的代数和：



铜和铁的氧化电位应用下列方程式决定：

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}} = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$$

在锌焙烧矿浸出过程中，氢离子浓度（即溶液 pH）的变动范围很大：中性阶段 pH 值为 5.0~5.6；酸性阶段 pH 值为 1—2。pH 值的改变引起了系统中相态的改变，故当 pH 值大于 2 时，三价铁离子发生水解呈氢氧化物沉淀；pH 提高至 5 时铜发生水解沉淀过程。金属氢氧化物沉淀，显然降低了溶液中它的离子浓度，因之引起了氧化电位的变动。

研究这个问题的人较少，A. B. 巴甫柯曾提到“二次过程”（Вторичный процесс）的影响，他认为反应的氧化效率随着由于氢氧化物沉淀所发生的 pH 值的变化而变更。П. А. 爱彼克 (11) 便详细地观察了系统中相态对氧化还原电位的影响。作者的意见简述如下：介质 pH 值确定了系统的相态，随着 pH 数值的变化，系统相态可分为三种：固相不存在；其次是氧化状态的固相存在；最后是氧化和还原状态的固相同时存在。

无固相存在时的反应电位，作者认为不受介质 pH 值的约束而受 (3) 式决定，第二和第三种状态的电位取决于 pH 值，第二种状态的反应电位可按下式计算：

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \lg \frac{I_{\text{Me}}}{K_w^x [\text{Me}^{(x-n)+}]} - \frac{0.058x}{n} \text{pH}. \quad (6)$$