

化学冶金进展评论

冶金工业出版社

化学冶金进展评论

中国金属学会编译组 译

化学冶金进展评论

中国金属学会编译组 译

★

冶金工业出版社出版

（北京北河沿大街崇文门北巷39号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

★

787×1092 1/16 印张 28 1/4 字数 680 千字

1985年7月第一版 1985年7月第一次印刷

印数00,001~2,100册

统一书号 15062·4151 定价6.60元

英文版前言

本书的问世应归功于中国。在第一次美国冶金代表团1978年11月访问中国期间,有关提取、金属生产冶金,物理和力学冶金方面的高度专业化的冶金学者,在当时的情况下不能不相互听取许多冶金领域内的发展状况。我们感到这起到相互促进的有益作用,这表明各行的专家都需要获得相关冶金学分枝的广泛知识。可以肯定,把冶金学各主要领域的评论汇集成一本书,会起到促进美国冶金工作者扩大眼界的作用。同时研究工作者和工程师们也一定会从本书中很方便地找到参考文献。最后,这些论文分成组,可以作为研究生和高年级学生课程的现代教材。

本书的实际形成过程也与美中交流活动有关。1979年美国金属学会(American Society for Metals),美国矿冶石油工程师协会的冶金学会(The Metallurgical Society of AIME)和中国金属学会一致同意,为了加强两国的学术交流,在1981年举行了双边冶金学术会议。美方代表准备冶金学主要专题的学术评论,包括提取和金属生产冶金,以及物理、力学和断裂冶金。中方的冶金工作者提出相同领域中的原始研究论文。中国金属学会热忱地担任了11月13到22日在北京召开双边会议的东道主。

1980年美方两个学会的理事会任命了双边会议组织委员会,帮助选定专题,领导作者们写出了美方论文。这个委员会的成员是:John B. Ballance(美国矿冶石油工程师协会冶金学会,洛克威尔鄂图白克国际公司,依阿华州立大学),John F. Elliott(麻省理工学院)——主编,Allen G. Gray(美国金属学会),William D. Manly(钴公司),Harris L. Marcus(得克萨斯大学),John W. Pridgeon(特种金属公司),John K. Tien(哥伦比亚大学)——主编和主席,Milton E. Waasworth(犹他大学)。

由于代表团人数有限,必须在大约30篇文章中包括各个专题。所以决定每篇文章都是这种问题的综合性论文,文中系统地提出适当的实验事实,对原理和结论有条理地加以讨论。每个专题涉及的宽度由作者自作决定。它包括了美国许多领头的冶金学家的劳动成果。由于时间紧迫以及距离遥远,中文的文章不可能包括在本书中或者作为姐妹篇。中方论文(英文版)由中国金属学会单独出版。

显然,这个领域中的有些问题未涉及到。限于文章数目,必须权衡选择,优先考虑那些活跃的和处于前沿的领域。此外,有少数几篇文章由于未及时提交而未能收入。然而我们期望本书是有用的,并且不断重编、更新和完善。

我们要特别感谢中国金属学会,尤其是叶志强理事长和副秘书长傅君诏教授,感谢他们为会议作出的努力。

我们感谢Allan Ray Putnam先生和Alexander R. Scott先生对这项工作的支持。还要感谢我们的助手Abby Peyton女士和Jane Benson女士,她们承担了大量无酬的但对本书的完成是非常重要的工作。John Ballance先生和Barbare Pontello女士以及其它美国矿冶石油工程师协会冶金学会的出版工作人员的辛勤工作是值得赞赏的,他们高效率的组

织工作使本书在短期内得以出版。最后，我们感谢作者们，尽管他们自己的工作已经安排满了，但仍然热情地承担了本书的任务。

John K. Tien

Columbia University

New York City, N.Y.

John F. Elliott

Massachusetts Institute of Technology

Cambridge, Massachusetts

前 言

为了促进中美两国冶金学术交流，中国金属学会与美国金属学会（American Society for Metals）和美国矿冶石油工程师协会冶金学会（The Metallurgical Society of AIME），根据协议，于1981年11月13日到22日在北京召开了第一次“中美双边冶金学术会议”。中国金属学会作为东道主，负责筹备和组织了这次会议。

我国代表在这次会上提出的41篇论文，会前印发了英文预印本，其中主要的论文，会后已在《金属学报》1982年（第18卷）第1和第2期上先后刊载，和读者见面了。

参加这次会议的美国代表，大多数都是一些在国际上负有盛名的冶金学家，有许多是在有关学术领域内卓有成就的科学家和教授。他们提出的论文内容很广泛，几乎涉及当前化学冶金和物理冶金中十分活跃的各个主要问题，评述了直到1981年的最新进展，可堪称为一组现代冶金学的阶段总结性文献。这些论文已由出席这次会议的美国代表团正、副团长，John K. Tien和John F. Elliot两教授主编，由美国矿冶石油工程师协会冶金学会，以《Metallurgical Treatises》为书名出版了。

当时参加这次会议的许多冶金科学工作者认为，美国代表的许多文章，从内容的广度和深度来看，无疑是我国冶金科学研究工作者和高等院校的研究生和高年级学生有价值的参考文献，对于系统了解有关学科领域的沿革及最新发展，扩大知识面，深入开展研究工作，将会起到良好的作用。不少读者迫切要求得到美方的论文。因此，中国金属学会征得美国矿冶石油工程师协会冶金学会秘书长Alexander R. Scott先生同意，组织翻译了这本文集。为方便读者，分成《化学冶金进展评论》和《物理冶金进展评论》两册出版。在中译本中还选编了会上的讨论，分别附在有关文章的后面。译文中所有的参考资料、作者名字和单位名称均用原文，以便读者查阅和联系。有些使用不太广泛，目前还不统一的名词术语加注了英文原词。

《化学冶金进展评论》由朱元凯、王鉴负责，参加翻译和校对工作的有：朱元凯、王鉴、曹志荣、张家芸、刘庆国、邱竹贤、王延明、冯乃祥、陈永定、张荣生、李伟立、罗经源、白日明、乔芝郁、招光文、孙贵如、沈剑韵、刘瑶笙、韩其勇。

《物理冶金进展评论》由褚幼义、谢锡善负责，参加翻译和校对工作的有：褚幼义、谢锡善、杨顺华、余宗森、蔡其巩、姚衡、黄孝璞、林实、张维静、李永坤和谢锡庆。

杨建新、李文超和孙才荣为本书的出版也做了不少工作。

对于上述同志的积极主动，热心于学会工作，利用业余时间从事这两册书的翻译工作，深致谢意。

这两册中译本的出版，是中美两国冶金学者共同努力的结果。希望中国金属学会与美国金属学会和美国矿冶石油工程师协会冶金学会进一步加强合作，为发展两国冶金工作者的友谊和促进冶金科学的发展而共同努力！

傅君诏

1983年6月

目 录

湿法冶金中的电化学反应	1
提取冶金中的气-固反应	34
液态金属溶液的物理化学	58
炉渣热力学性质与结构	85
渣-金属反应平衡	113
溶液的浓缩和净化	137
有色金属火法冶金的动向	173
铝冶炼的进展	198
镁冶炼的进展	238
钛、锆、铪的生产	264
高炉炼铁	293
直接还原工艺	323
炼钢过程	352
氢氧脱碳和电渣重熔过程	369
真空感应熔炼和真空电弧重熔的原理和实践	400
冶金过程的数学物理模拟	425

湿法冶金中的电化学反应

Milton E. Wadsworth
State College of Mines
University of Utah
Salt Lake City, Utah 84112

翻译 乔芝郁
校对 朱元凯

硫化物矿和许多重金属氧化物都是良好的电子导体，因此这些物质的溶解动力学是由电化学过程所控制的。本文讨论了适用于某些硫化物、金属和氧化物体系阳极溶解的电化学过程，并将下列四种一般类型的电化学速度过程作为重要的特例：1) 两相或多相和水溶液电解质接触的电荷传递速度控制的过程；2) 单一固相和电解质接触的电荷传递速度控制的过程；3) 穿过将反应矿物和电解质分开的边界层薄膜的传输；4) 偶合扩散。近来，一些研究工作表明，将金属硫化物通过阴极反应转换为其他形式提供了一种在阳极溶解前进行预处理的方法。本文也介绍了阴极相变换的例子。

1. 引言

一些研究人员已经提供了许多有关硫化物矿和氧化物矿电化学行为的资料。由于金属硫化物是制取有色金属的有价值的原料，因而受到人们极大的注意。Koch^[1]评述了硫化物矿的电化学行为，Shuey^[2]、Vaughan和Craig^[3]评述了氧化物和硫化物矿的电子性质。表1列出了有关经精选的硫化物矿和氧化物矿的电阻率，电子的和结构的资料。大多数硫化物的共价特性为电荷的非定域化提供了条件，从而导致可观的固有电子导电性。许多硫化物能形成非计量化合物，因而通过电子空穴和过量电子增加了传导能力。和硫化物矿相比较，氧化物一般具有较强的离子化倾向，通常有较高的电阻率。

表 1 精选的硫化物矿和氧化物矿的电子和结构性质

化 学 式	矿 物 名	电阻率, 欧姆·米	通常的导电类型	结 构	离 子 结 构
Cu_5FeS_4	斑 铜 矿	$10^{-3} \sim 10^{-6}$	p	正方	$(\text{Cu}^+)_5\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_4$
Cu_2S	辉 铜 矿	$4 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-5}$	p	斜方	$(\text{Cu}^+)_2\text{S}^{2-}$
CuFeS_2	黄 铜 矿	$2 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-3}$	n	正方	$\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$
CuS	蓝 铜 矿	$8 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-7}$	金属的	六方	$\text{Cu}^{2+}\text{S}^{2-}$
PbS	方 铅 矿	$1 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-6}$	n 和 p	立方	$\text{Pb}^{2+}\text{S}^{2-}$
MoS_2	辉 钼 矿	$7.5 \sim 8 \times 10^{-3}$	n 和 p	六方	$\text{Mo}^{4+}(\text{S}^{2-})_2$
FeS_2	黄 铁 矿	$3 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$	n 和 p	立方	$\text{Fe}^{2+}\text{S}_2^{2-}$
ZnS	闪 锌 矿	$3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$	—	立方	$\text{Zn}^{2+}\text{S}^{2-}$
SnO_2	锡 石	$10^{+2} \sim 10^{-2}$	n	正方	$\text{Sn}^{4+}\text{O}_2^{4-}$
Cu_2O	赤 铜 矿	$10^{+1} \sim 10$	p	立方	$(\text{Cu}^+)_2\text{O}^{2-}$
Fe_2O_3	赤 铁 矿	$2.5 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-2}$	n 和 p	三角	$(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$
Fe_3O_4	磁 铁 矿	$2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-5}$	n 和 p	立方	$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}](\text{O}^{2-})_4$
MnO	软 锰 矿	$10^{-1} \sim 10^{-3}$	n	正方	$\text{Mn}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$
TiO_2	金 红 石	$10^4 \sim 10$	n 和 p	正方	$\text{Ti}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$
UO_2	沥青铀矿	$20 \sim 4 \times 10^{-1}$	—	立方	$(\text{U}^{4+})_{1-x}(\text{O}^{2-})_{2+x}$

特征“静止”电位是半导体矿物的基本性质。对界面电极过程而言，“静止”电位和平衡（没有净阳极或阴极电流）电极电位相对应。一些金属硫化物的静止电位列于表2。重要的是要记住一种矿物的电极体系将会建立和维持一定的平衡电位，这种平衡电位值不仅取决于溶液的组成而且取决于固相的组成。

表2 某些硫化物矿的静止电位（对标准氢电极电位）

矿 物	静止电位, 伏特	条 件			参 考 文 献
		溶 液	温 度		
FeS ₂	0.63	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	25℃		4, 5
CuFeS ₂	0.52	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	20℃		6
Cu ₂ S	0.44	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	20℃		7
CuS	0.42	1.0摩尔/升 HClO ₄	25℃		8
PbS	0.28	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	20℃		7
ZnS	-0.24	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	20℃		7
FeS	-0.28	1.0摩尔/升 H ₂ SO ₄	20℃		7

大多数金属硫化物和某些氧化物的电子性质使其能在水溶液中迅速建立起腐蚀电偶和迦伐尼电偶。这种情况对于p型, n型或电子迁移数 $t_e \approx 1$ 的类金属化合物来说都是正确的。基于电子导电性, 某些矿物能参与类似于金属在电解质中腐蚀的偶合电荷传递过程, 而且浸取的动力学可以和与水溶液电解质相接触的固体的电位联系起来。从热力学的观点来看对大多数湿法冶金的溶解反应极为有利, 以致其逆反应的动力学通常显得不重要, 但是溶液中离子的积累可以改变矿物（电极）溶液界面的电位, 从而显著地影响动力学过程。

我们可以依据电荷和物质传递的特征来观察对湿法冶金学家至为重要的电化学反应。在本文中将研究四类偶合体系, 即:

- 1) 混合电位腐蚀电偶;
- 2) 混合电位迦伐尼电偶;
- 3) 穿过钝化层的电荷传递;
- 4) 由连续矿物平衡决定的电压控制过程。

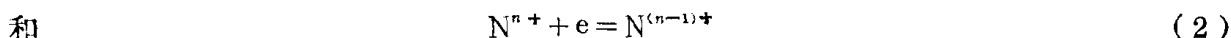
由于即使一个较小的电压, 对包含电荷传递的表观动力学也可能有着重要的影响, 因此混合电位的概念对湿法冶金学家重视的许多阳极过程和阴极过程中显得很重要。导致化学和扩散混合超电位的缓慢放电和偶合扩散在许多体系中也起作用。

2. 电化学过程中的混合电位

电化学过程的独特之点在于: 倘若忽略欧姆电阻, 就可以假设整个固体都有着均匀的电位。因而可以在相当长的距离内影响化学反应。如果包含缓慢放电, 则电位可以直接影响反应的动力学, 也可以用来稳定中间固相。如果一个或多个电极反应同时发生, 则会产生混合电位。Vetter^[4]论述了在混合电极体系中十分重要的可加和的分支电极过程的概念。在腐蚀领域中建立起来的概念适用于湿法冶金体系中的电子导电固体, 因为界面电荷传递反应是两者的基本特点。除了这一重要特征之外, 两者都是没有外加电压的内部短路体系。在该体系中, 固体具有一个混合电位, 其值由在空间上被隔离的阳极和阴极过程所决定。关于混合电位, 阳极电流的总和 $\sum I_a$ 等于阴极电流的总和 $\sum I_c$ 的负值, 即 $\sum I_a =$

$-\Sigma I_c$, 其中 $I_a = i_a A_a$, $I_c = i_c A_c$ 。 A_a 和 A_c 分别为阳极和阴极的面积, i_a 和 i_c 为相应的电流密度。同腐蚀过程一样, 可能存在两种混合电位的情况, 即局部电池和迦伐尼电偶。局部电池是一个在其表面上含有阳极和阴极区的单一相, 固体总的表面积等于阳极和阴极区面积之和。当两个或更多的固相处在电接触状态时形成迦伐尼电偶。在这类联合体中, 每一个固相不是起着阳极作用就是起着阴极作用, 而且有各自的反应表面。

单电极极化曲线有助于我们具体理解混合电位的概念。图 1 示出了有阳离子氧化剂 N^{n+} 存在时, 金属硫化物溶解的假想极化曲线。如果 MS 与含有比较正的平衡电位的氧化剂 N^{n+} 的溶液相接触 (如 Fe^{3+} 在酸溶液中或 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 在碱溶液中), 那么腐蚀电池将导致 MS 的阳极氧化和 N^{n+} 的阴极还原, 半电池反应如下:



半电池反应 (1) 和 (2) 的平衡电位 E_{e1} 和 E_{e2} 如图 1 所示。平衡电极电位与电极表面的性质无关, 然而电极表面的性质在很大程度上影响着分支电流-电压曲线的形状。混合电位的值既取决于分支平衡电位, 又决定于电流-电压曲线的形状。因此混合电位和电极表面的性质密切相关。较平衡电位为正的的电位使半电池反应向净阳极的方向移动, 而较平衡电位为负的电位则促使反应向净阴极的方向移动。

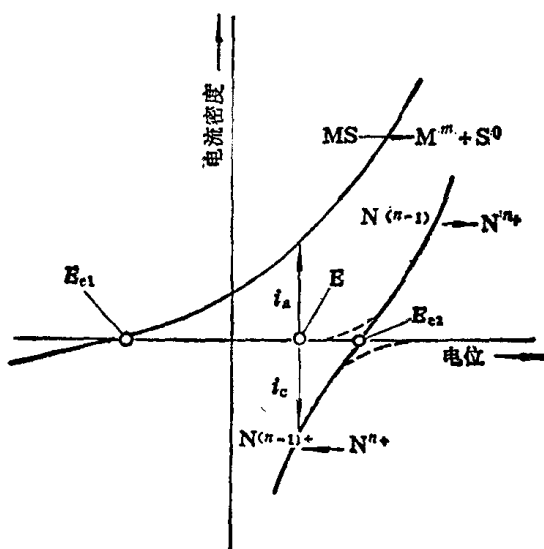


图 1 电流密度电位图

静止电位为 E_{e1} 的硫化物曲线和静止电位为 E_{e2} 的氧化还原离子曲线, 形成的混合电位为 E

对一个体系而言, 净电流密度 i 是分支电流密度 i_a (阳极的) 和 i_c (阴极的) 的总和, 而混合电位则相应于净电流密度 i 为零的点。因此, 如图 1 所示, 在混合电位 E , 两支曲线对应的电流密度大小相等符号相反 ($i_a = -i_c$)。阳极过电位定义为 $\eta_a = E - E_{e1}$, 是正值; 阴极过电位定义为 $\eta_c = E - E_{e2}$, 是负值。

在简单的可逆反应中, 由于电荷传递引起的电化学分电流可以用 Butler-Volmer 方程定量地描述。该方程作为电极学 (electrodics) 的基本方程可以将固体-溶液界面上的电流密度与所建立的超电位联系起来。若将 Butler-Volmer 方程应用于金属硫化物的阳极溶

解 [反应(1)], 对于单电子迁移过程, 则该方程的形式为:

$$i = zF \vec{k} \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] - zF \overleftarrow{k} [M^{n+}] \exp\left[\frac{-(1-\beta)FE}{RT}\right] \quad (3)$$

方程(3)中的第一项是反应(1)中阳极方向(正向)的分电流密度, 第二项是阴极方向(逆向)的分电流密度。 F 为法拉第常数, $\vec{k}$ 和 $\overleftarrow{k}$ 分别为电位等于零时正向和逆向的速度常数, β 为传递系数。速度常数 $\vec{k}$ 可以包括矿物表面上吸附离子的浓度项, 其值可以随矿物的化学计量发生变化而改变。在平衡电位 E_{e1} 处, 反应(1)的正向和逆向电流密度在数值上是相等的, 即 $|\vec{i}| = |\overleftarrow{i}|$, 此值即为交换电流密度 i_0 , 并可由下式给出:

$$i_0 = zF \vec{k} \exp\left[\frac{\beta FE_{e1}}{RT}\right] = zF \overleftarrow{k} [M^{n+}] \exp\left[\frac{-(1-\beta)FE_{e1}}{RT}\right] \quad (4)$$

若定义超电位 $\eta = E - E_{e1}$, 则

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\beta F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-(1-\beta)F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (5)$$

往往可以把方程(5)看成是Butler-Volmer关系式的简化形式。

如果使金属硫化物和含有氧化剂 N^{n+} 的水溶液接触, 则便会形成包括净阳极反应和净阴极反应在内的腐蚀电偶, 并将建立一个稳态的混合电位。对于反应(1)的净阳极电流密度 i_a 和反应(2)的净阴极电流密度 i_c 的Butler-Volmer表达式分别为:

$$i_a = z_a F \vec{k}_a \exp\left[\frac{\beta_a n_a F E}{RT}\right] - z_a F \overleftarrow{k}_a [M^{n+}] \exp\left[\frac{-(1-\beta_a)n_a F E}{RT}\right] \quad (6)$$

$$i_c = z_c F \overleftarrow{k}_c [N^{(n-1)+}] \exp\left[\frac{\beta_c n_c F E}{RT}\right] - z_c F \vec{k}_c [N^{n+}] \exp\left[\frac{-(1-\beta_c)n_c F E}{RT}\right] \quad (7)$$

尽管得不到一个不附带某些假设的明确的解, 但将阳极和阴极半电池结合在一起就可作为一种估计混合电位的方法。为简化起见, 可以作出通常是令人满意的近似假设, 即 $\beta_a = \beta_c = \beta$ 。此外, 速度控制过程常常包含单电荷的传递步骤, 所以可取 n_a 和 n_c 为1。应该指出, 此处所作的假设仅仅是为了简便而已。联立方程(6)和(7)可得到下式:

$$\exp[FE/RT] = \frac{A_a z_a \overleftarrow{k}_a [M^{n+}] + A_c z_c \overleftarrow{k}_c [N^{n+}]}{A_a z_a \vec{k}_a + A_c z_c \overleftarrow{k}_c [N^{(n-1)+}]} \quad (8)$$

式中 E 是混合电位, 并有:

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = \frac{A_a i_a}{z_a F} \quad (9)$$

式中 n_{MS} 是在时间 t 剩余的金属硫化物的摩尔数, 联立方程(6), (8)和(9), 可以导出总的电荷传递速度表达式

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = \frac{A_a A_c z_c \overleftarrow{k}_a \overleftarrow{k}_c [N^{n+}] \{1 - \overleftarrow{k}_a \overleftarrow{k}_c [M^{n+}] [N^{(n-1)+}] / \overleftarrow{k}_a \overleftarrow{k}_c [N^{n+}]\}}{\{A_a z_a \vec{k}_a + A_c z_c \overleftarrow{k}_c [N^{(n-1)+}]\}^\beta \{A_a z_a \overleftarrow{k}_a [M^{n+}] + A_c z_c \overleftarrow{k}_c [N^{n+}]\}^{1-\beta}} \quad (10)$$

可以证明:

$$\overleftarrow{k}_a \overleftarrow{k}_c [M^{n+}] [N^{(n-1)+}] / \overleftarrow{k}_a \overleftarrow{k}_c [N^{n+}] = \exp(\Delta G/RT) \quad (11)$$

式中的 ΔG 为产生最终产物的反应的自由能。方程(10)可以改写成下列形式:

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = \frac{A_a A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{n+}] \{1 - \exp(\Delta G/RT)\}}{\{A_a z_a \vec{k}_a + A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{(n-1)+}]\}^\beta \{A_a z_a \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [M^{m+}] + A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{n+}]\}^{1-\beta}} \quad (12)$$

由方程(12)可以很明显地看出,对于 ΔG 比-4.0千卡/摩尔还负一些的湿法冶金过程($\Delta G/RT \ll 1$),实际上是不可逆的。尽管如此,反应产物能通过影响相关的半电池反应来影响过程的动力学。大多数金属硫化物和金属的溶解过程是不可逆的。由于分母中各项相应值的不同,所以方程(12)可以有多种形式。若为不可逆过程,则有下列特殊情况:

1) 混合电位既在阳极又在阴极Tafel区内;

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = (A_a \vec{k}_a)^{1-\beta} (A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} / z_a)^\beta [N^{n+}]^\beta \quad (13)$$

2) 混合电位仅在阴极Tafel区内;

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = \frac{(A_a \vec{k}_a)^{1-\beta} A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{n+}]}{z_a^\beta \{A_a z_a \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [M^{m+}] + A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{n+}]\}^{1-\beta}} \quad (14)$$

3) 混合电位仅在阳极Tafel区内;

$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = \frac{A_a \vec{k}_a (A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c})^\beta [N^{n+}]^\beta}{\{A_a z_a \vec{k}_a + A_c z_c \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c} [N^{(n-1)+}]\}^\beta} \quad (15)$$

在这一类反应中所观察到的膺分数级取决于传递系数 β ,其数值一般在0.4~0.6之间,通常接近0.5。

特殊情况是电极接近平衡,即有大的交换电流密度。例如,假定阴极接近平衡以致 $E(\text{混合}) \cong E_{c1}$,而阳极在Tafel区内,方程(12)变为:

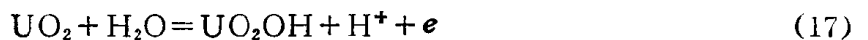
$$-\frac{dn_{MS}}{dt} = A_a \vec{k}_a \left[\frac{\frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c}}{\frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_c}} \right]^\beta \frac{[N^{n+}]^\beta}{[N^{(n-1)+}]^\beta} \quad (16)$$

如果阴极反应包含了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 偶,则在这种情况下的溶解速度和解 E_h 有关。

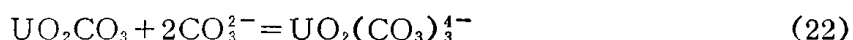
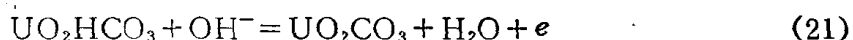
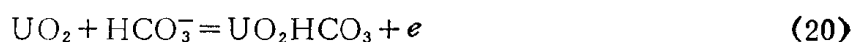
3. 混合电位腐蚀电偶

3.1 二氧化铀在酸性和碱性碳酸盐溶液中的氯化

Nicol和Needes^[10,11]将 UO_2 的浸出作为一种电化学反应来加以研究,并建立了基于电荷传递机理来描述浸出过程的模型。有关 UO_2 阳极氧化和在 UO_2 表面的氧化还原反应的详细电极动力学测量结果,参看文献[12]和[13]。无论是在酸性或碱性体系中,电化学机理与实验数据都能很好地吻合。Nicol和Needes用一个含有两个连续的单电子传递反应的阳极过程来阐述溶解机理。酸性溶液和电化学所得结果相一致的机理有:



对于碱性碳酸盐溶液，电化学数据支持了下述反应机理：



近来，Hiskey^[14]发表了有关用碳酸铵化学浸出 UO_2 的结果，这些结果肯定了既包含电荷传递又包含化学反应步骤的阳极溶解顺序。因而这些实验支持了含有连续的单电子传递反应的机理。在低阳极电位时，表面产物膜（即 UO_3 或 UO_2CO_3 ）的溶解比电荷的传递步骤快。

在浸出过程中，阳极的各步骤与氧化剂的阴极还原相伴而生。氧是碱金属碳酸盐体系重要的氧化剂。氧在 UO_2 表面的阴极放电通过以下反应来达到：



UO_2 的浸出几乎没有例外地，和氧分压呈 $1/2$ 次方的关系。单独的实验表明，在 UO_2 表面氧的阴极还原和氧分压呈一次方关系。这个事实以及氧在 UO_2 表面还原的不可逆性都证明和氧的分压呈表观的 $1/2$ 次方关系。当 i_a 和 i_c 都在相应的Tafel区〔参见方程（13）〕的特殊情况下，就能利用Butler-Volmer方程从理论上预先建立了这一依存关系。

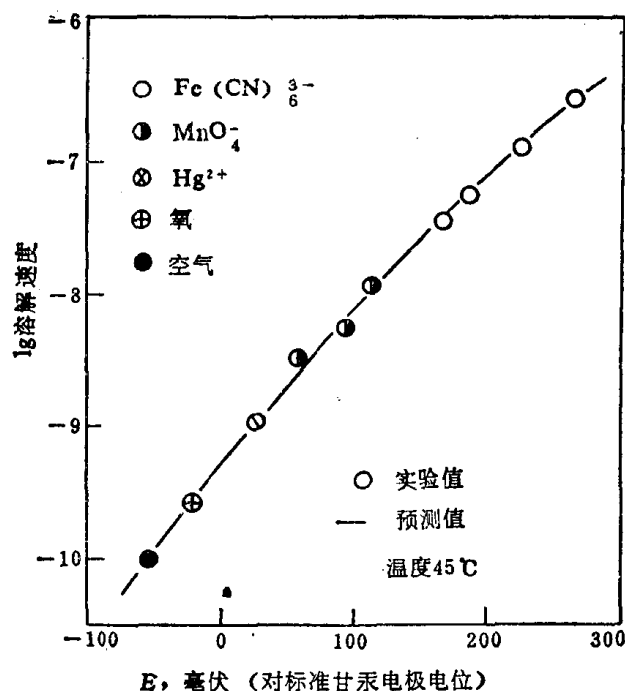


图 2 在一些氧化剂存在的条件下 UO_2 浸出速度的实验值和根据电
化学数据的预测值

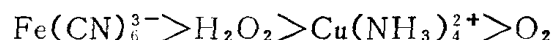
当浸出速度等于阳极电荷传递速度时，就可以认为固体的浸出受电化学过程控制。例如，图 2 说明了在不同的氧化剂存在的条件下， UO_2 在碱金属碳酸盐中溶解的实测的化学浸出速度与预料电化速度十分吻合。同样，在酸性溶液中存在不同氧化剂的情况下，化学和电化学数据也极为一致。对于一些重要的阴极半电池反应，根据不同氧化剂的平衡电位来分析它们的效用是很有意义的。表3提供了一些重要的半电池反应的平衡电位，如果仅仅根据热力学准则（平衡电位）选择氧化剂，那么预测的速度符合下列顺序：



表 3 一些阴极半电池反应的平衡电位的计算值 (25°C)

反 应	条 件	E_c , 伏特 (对标准甘汞电极)
$O_2 + H_2O + 4e = 4OH^-$	$P_{O_2} = 1$ 大气压, $pH = 10$	0.40
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	$[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$ $pH = 12$	0.22
$Cu(NH_3)_4^{2+} + e = Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$	$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = [Cu(NH_3)_2^+]$ $[NH_3] = 10^{-2}$	0.07
$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$	$[H_2O_2] = 10^{-2}$, $pH = 10$	0.88

实际上, 在浸出 UO_2 时上述氧化剂的顺序为:



根据半电池反应的动力学可以很清楚地解释为什么尽管氧具有相当高的平衡电位, 但在 UO_2 浸出时氧却是较差的氧化剂。 UO_2 的阳极氧化以及 O_2 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的阴极还原的典型电流-电压曲线如图3所示。必须着重强调的是, 浸出时最有效的氧化剂具有最大的正混合电位。很大的平衡电极电位有助于建立一个高的超电压, 然而电流-电压曲线的形状(电极动力学)更为重要, 因为它确定了最终的混合电位和相应的浸出电流。由图3可以十分明显地看出氧的阴极还原的斜率是很小的, 因而在相应的混合电位处仅有极小的浸出电流。和氧放电的不可逆性不同, 可逆程度极强的 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 偶是以很陡的极化曲线为其特征的, 这类极化曲线产生了位于 E_M 处的混合电位, 并具有相当大的阳极电流 i_a 值。

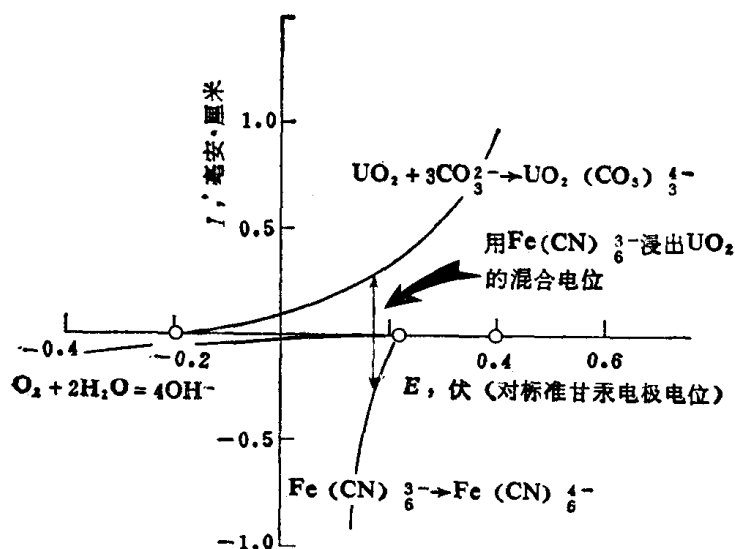


图 3 用 $Fe(CN)_6^{3-}$ 浸出 UO_2 时平衡电位的极化曲线

值得特别考虑的是, UO_2 在碳酸铵溶液中以过氧化氢作为氧化剂时的溶解, 和以氧作为氧化剂相比, 在过氧化氢体系中 UO_2 浸出速度显著地增加^[11,15]。浸出速度的增加能用既考虑了阳极又考虑了阴极两种影响的电化学概念来解释。图 4 比较了氧和过氧化氢体系的极化曲线。 H_2O_2 通常使混合电位具有较正的值, 因而使阳极电流(i_a)增加, H_2O_2 半电池反应的较高的平衡电位(见表3)有利于混合电位向阳极方向(正向)移动。此外, H_2O_2 能和 $UO_2(CO_3)_4^{3-}$ 反应形成 $UO_2(CO_3)_2HO_2^{3-}$, 这又使混合电位向阴极方向(负向)

移动，即由

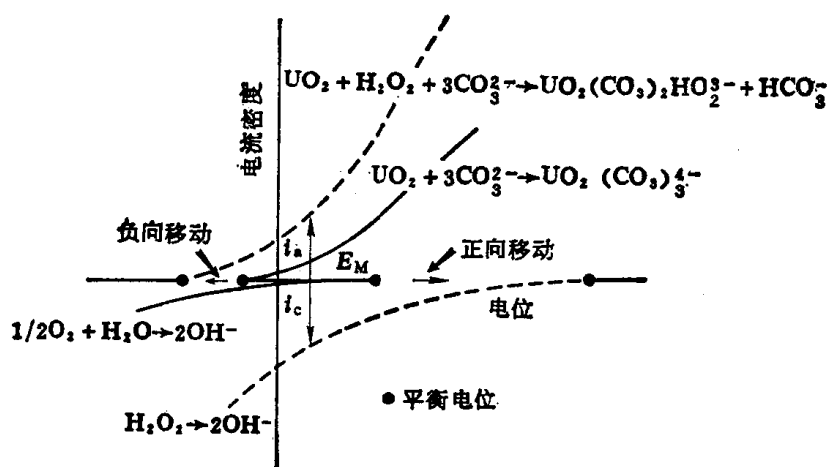
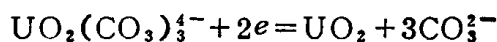
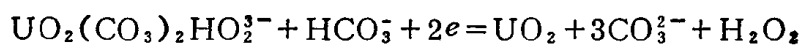


图 4 UO_2 、氧和过氧化氢的极化曲线。当用 H_2O_2 作为氧化剂的情况下浸出电流增大



$$E = -0.22 - 0.03 \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^3}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]} \quad (24)$$

变化到

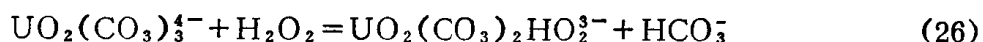


$$E = -0.38 - 0.031 \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]^3 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] [\text{HCO}_3^-]} \quad (25)$$

电位的负向移动值为

$$\Delta E_c = E_{25} - E_{24} = -0.16 - 0.03 \lg \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{HO}_3^{3-}][\text{HCO}_3^-]}$$

式中对数项相当于下列反应平衡常数的倒数:



Komarov^[16]指出了在无限稀溶液中, 反应(26)的平衡常数为 1.6×10^2 。因此在 H_2O_2 占优势的pH值范围内, 负向移动值约为 -0.09 伏特。图4中的虚线分别对应于在 H_2O_2 体系中 H_2O_2 的还原和 UO_2 的氧化部分。在该条件下的混合电位用 E_M 表示, 而电流密度的增加也是十分明显的。

3.2 方铅矿的电化学溶解

方铅矿在水溶液中的电化学溶解问题已受到人们相当大的注意。方铅矿通常有高的电导率,而且它具有n型和p型两种导电性。Eadington和Prosser^[17]已经证明,方铅矿的氧化显著受半导体类型的影响。对非化学计量的PbS而言,富硫样品(p型半导体)的氧化速度远大于富铅样品(n型半导体)。铅在水溶液中形成一系列微溶或不溶的化合物。这些物质能形成遮盖固体原有电子性质的表面膜。Paul等^[18]阐述了在方铅矿电化学溶解时,不溶膜对决定活化和钝化行为的转变作用。他们也提出了不同水溶液的多种溶解机理。

如图 5 所示的简化的Pourbaix图（即pH-电位图）说明PbS可按照下列反应或与硫或与铅共存。

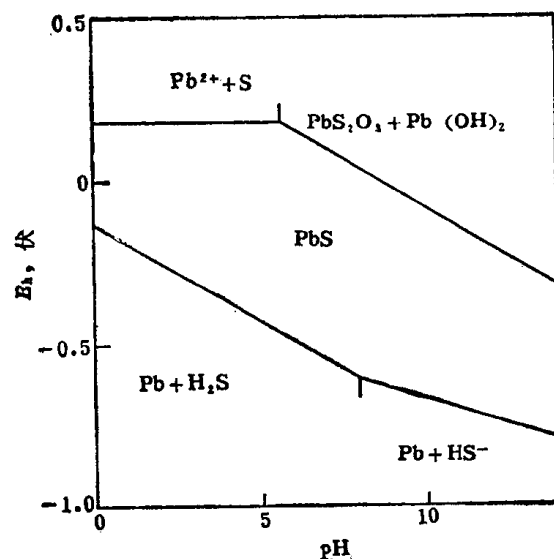


图 5 Pb-S体系简化的 E_h -pH图

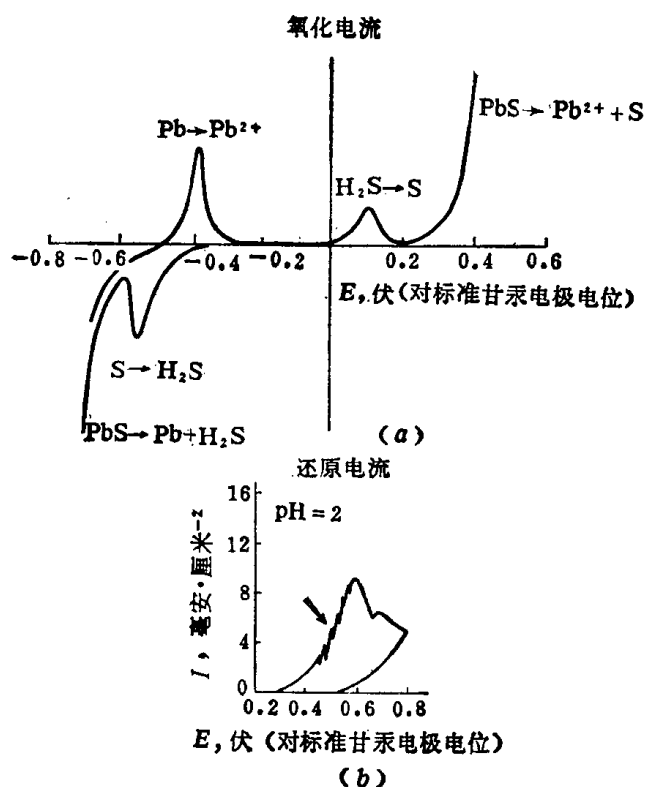


图 6 (a)在过氯酸盐溶液中循环伏安反应的极化和还原电流;
(b)方铅矿的阳极溶解,图中箭头指出了连续钝化和氧化过程

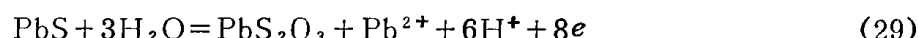


或



方铅矿电极被公认为是在硫化矿中可逆性最强的电极之一。图6(a)所示的伏安曲线^[18]说明了电极动力学的复杂性。在过氯酸盐溶液中阳极和阴极扫描曲线显示了一些有趣的特征。在阳极扫描时,在对应于 H_2S 氧化为 S^0 的0.1伏特处有一个氧化峰。在 $\text{pH}=2$ 时,按反应(27)进行的方铅矿的阳极溶解直至约0.5伏特处仍不失去其活性,随后电极经历了

钝化-活化的起伏过程(如图6(b)曲线上箭头所指)。这一现象是由于硫层的存在而阻止了 Pb^{2+} 从表面扩散的结果。当方铅矿表面 Pb^{2+} 浓度增加时, pH值随之增大。pH值增大后, 则促进了硫氧化为高价氧化态, 而电极表面则由于硫代硫酸铅的沉积或由于按反应(29)直接形成硫代硫酸铅而迅速钝化。



PbS_2O_3 溶解时发生的再活化现象是铅离子从表面穿过硫沉积物的微孔继续扩散所引起的。由于在方铅矿表面碱性硫化铅($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 或 $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)的沉积, 电极表面从大约0.6伏特开始明显地钝化。在扫描曲线的阴极一侧, 约在-0.55伏特处有一个反映了 S^0 还原为 H_2S 的峰, 对应于铅氧化为 Pb^{2+} 的峰仅能随着方铅矿还原为铅和硫化氢而出现, 阴极活性似乎没有因在方铅矿表面生成铅而减小。此外, 还观察到氯化物和硫化物溶液类似的循环伏安曲线, 然而这些体系受到从各自的溶液中形成的 PbCl_2 和 PbSO_4 的明显影响。

Paul等^[18]根据上述研究提出了方铅矿在酸性过氯化物溶液中溶解的机理, 方程(27)给出了总的阳极反应。但这种简单的两个电子传递的反应和从Tafel斜率计算的结果并不符合。因此, 可以假定方铅矿的氧化是基于可区分的单电子传递步骤而发生的, 即:



文献[13]已经提到了硫的中间产物“ S^- ”。Butler-Volmer方程导出了稳态条件下($d[\text{S}^-]/dt=0$) 计算净阳极电流的以下关系式:

$$i_a = \frac{2F \vec{k} k' \exp[(2-\beta_a-\beta'_a)FE/RT]}{\overset{\leftarrow}{k} [\text{Pb}^{2+}]_s \exp[-\beta_a FE/RT] + k' \exp[(1-\beta_a)FE/RT]} \quad (32)$$

式中 $[\text{Pb}^{2+}]_s$ 为电极表面Pb离子的浓度, $\vec{k}$ 和 $\overset{\leftarrow}{k}$ 为反应(30)正向和逆向的速度常数, k' 为反应(31)的比速度。其他各项的物理意义与前面的类似。在足够正的 E 值和低的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 时, 由于方程(32)中分母的第一项比第二项小, 所以 i_a 的表达式可以简化为:

$$i_a = 2F \vec{k} \exp[(1-\beta_a)FE/RT] \quad (33)$$

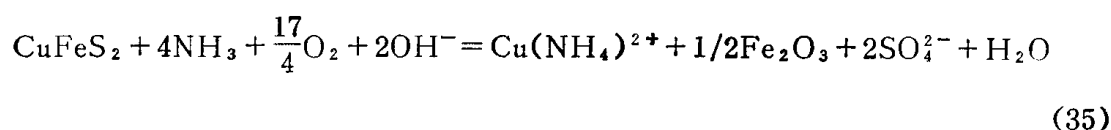
与上述情况相反, 当 $[\text{Pb}^{2+}]$ 大、 E 值小时, 分母中的第二项可以忽略, 并有

$$i_a = \frac{2F \vec{k} k'}{\overset{\leftarrow}{k} [\text{Pb}^{2+}]} \exp[(2-\beta'_a)FE/RT] \quad (34)$$

当附加 $[\text{Pb}^{2+}]_s$ 接近零的条件时, 上述两种情况已为实验所证实。因此可以认为, 含有假设的连续的单电子传递反应的机理可以用来准确地描述方铅矿的阳极溶解过程。

3.3 黄铜矿在含氧的氨溶液中的氧化

Beckstead和Miller^[19]根据电化学模型解释了在含氧的氨溶液中黄铜矿氧化的动力学。Forward和Mackiw^[20]创立了有关反应的化学计量法, 近来Kuhn等^[21]阐述了有关硫化铜在有氧存在时用氨溶解的Arbiter过程。黄铜矿的总反应为:



生成中间产物硫代硫酸盐, 接着氧化为硫酸盐^[20]。Beckstead和Miller^[19]发现在低的