

APPLICATION OF DIAGRAMS
OF CHEMICAL POTENTIAL IN HYDROMETALLURGY
AND PURIFICATION OF WASTE WATER



化学位图 在湿法冶金 和废水净化中 的应用

钟竹前 梅光贵 著 / 中南工业大学出版社

化学位图在湿法冶金
和废水净化中的应用

APPLICATION OF DIAGRAMS OF
CHEMICAL POTENTIAL IN HYDROMETALLURGY
AND PURIFICATION OF WASTE WATER

钟竹前 梅光贵 著

Zhong Zhuqian Mei Guanggui

中南工业大学出版社

化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用

钟竹前 梅光贵 著

责任编辑：刘道德

*

中南工业大学出版社出版

湖南省新华书店发行

湘潭大学印刷厂印刷

湖南省新华印刷三厂封面印刷

长沙市百花装订厂装订

*

开本850×1168毫米 1/32 印张15 字数363千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数0001—3000册

统一书号：15442·006 定价：(精)5.70元(平)3.90元

序

自1963年 M. Pourbaix 发表了电位—pH 图集以来,在湿法冶金领域广泛开展了这类图解的研究。为了扩大其应用范围,钟竹前教授和梅光贵付教授在其他同志的协作下自1975年至1985年的十年间先后撰写了二十篇有关电位—pH 图的论文。就锌焙砂的浸出沉铁过程、硫酸锌溶液的深度净化、有色工厂废水废气的处理、难溶氯化物的最佳沉淀条件以及有配位体参加的金属—水系的热力学平衡和分析等等,利用 W. M. Latimer 氧化电位等专著中的热力学数据,对各种类型电位—pH 图在分析、计算、绘制、解析以及在生产实践中的运用,作了详细的阐述。这些论文对有色冶金的教学和科研工作中的理论研究将起到深化作用。可以认为,这是一本有一定系统性和较强的实用性的论文集,值得有色冶金专业大专院校和工程专科学校的师生及有色金属生产和科研单位广大技术人员采用,是一本很好的参考书,对初学者如何选用热力学数据及技术条件,熟悉绘制运用各种类型的电位—pH 图,以研究生产科研中的关键问题也很有教益。

中南工业大学教授

赵天送

1986.1.20.

39382

I

前 言

遵照科学技术必须面向国民经济建设的方针,作者基于多年来教学和科研的实践,结合有色湿法冶金的生产和科研实际以及社会对废水净化处理的要求,近十年来共写了二十篇论文。这些论文,对于指导作者的教学工作以及在科研中获得多项重大科技成果起了重要作用。

编著本书的目的,是为从事湿法冶金、化工和环保工程等生产、科研和设计的科技人员以及大专院校冶金专业的师生提供参考和自学用书。

本书通过对 $\text{PbS}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{CuFeS}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系电位—pH图的绘制,阐述了有关常温下金属— H_2O 系和化合物— H_2O 系电位、pH值和电位—pH图的一般计算和绘制方法。并作出了 $\text{Mn}^{2+}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Fe}-\text{As}-\text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Co}-\text{As}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Co}-\text{Sb}-\text{H}_2\text{O}$ 系的电位—pH图。

关于高温下金属— H_2O 系和化合物— H_2O 系电位—pH图,书内也介绍了绘制方法。并给出了 80°C 下带有针铁矿(FeOOH)的 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 100°C 下的 $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZnS}-\text{H}_2\text{O}$ 系电位—pH图。文中列出了快捷计算 φ° 和 pH° 的公式,推导了 $\text{pH}_i-\text{pH}_{25}$ 的换算公式,并绘制了 $\text{pH}_i-\text{pH}_{25}$ 图。

对于金属—配位体— H_2O 系和金属硫化物—配位体— H_2O 系的 $\varphi-\text{pH}$ 图和 $\varphi-\text{pL}$ 图,作者提出 x 、 y 函数法,计算绘制了 $\text{Au}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ag}-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi-\text{pH}$ 图和 $\varphi-\text{pCl}$ 图;使用 α 、 β 函数法,计算绘制了 $\text{Hg}-$

$\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系 $\varphi - \text{pH}$ 、 $\varphi - \text{pCl}$ 图以及 $\text{HgS} - \text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi - \text{pH}$ 图。

关于金属离子 (Me^{n+}) 的水解和硫化沉淀平衡, 作者对 $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O}$ 系的水解平衡, $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ 系的硫化沉淀平衡和 $\text{Me}^{n+} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系碳酸盐沉淀平衡, 提出了用微分法 ($\frac{da}{d\text{pH}} = 0$) 确定净化各类型金属杂质的最适当 pH_0 , 除去极限浓度 a_0 的方法, 并绘制了 $\log a - \text{pH}$ 图。

关于 $\text{Me}^{n+} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ 系的水解平衡, 作者用 w 、 y 函数法计算了 CN^- 、 NH_3 、 Cl^- 三种不同络合物配位体对水解净化锌、镉的影响, 并作出了 $\log a - \text{pH}$ 图。

关于 SO_2 湿法吸收的化学平衡, 作者推导了 $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系中常温和高温时不同 pH 下的 SO_2 各组份浓度计算公式。通过计算作出了 $P_{\text{SO}_2} - \text{pH}$ 图, 并对固体氧化物吸收进行了平衡计算。

本书还对常用的几种难溶氯化物最佳沉淀条件用微分法 ($\frac{d[\text{Me}]_T}{d\text{pCl}} = 0$) 进行了分析, 确定其净化极限浓度 ($[\text{Me}]_{T\min}$) 及其所要求的 $[\text{Cl}]_T$ 、 φ 和 pH 值。

此外, 结合科研实践, 作者就锌焙砂热酸浸出一亚硫酸锌还原—针铁矿法的试验研究, 硫酸锌溶液的深度净化, 硫化锌精矿和软锰矿同时浸出、 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 同时电解、 $\text{Cu} - \text{MnO}_2$ 同时电解等试验研究进行了理论分析和工艺介绍。

对于废水净化, 书中阐明了中和水解法、硫化沉淀法、氧化法、难溶氯化物沉淀法和碳酸盐沉淀法等几种方法。

在附录中作者列举了应用于有色湿法冶金和废水处理中可靠的热力学数据。其中完整的 ΔH° 、 ΔG° 、 ΔS° 值主要取材于 Latimer, W. M., 《The Oxidation States

Of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions》(1952)一书, 某些 ΔG° 值采用 Pourbaix, M., 《Atlas of Electrochemical Equilibria》(1963)一书中的数据。作者还采用了有关专题书刊中认为可靠的热力学数据。

关于符号和单位的说明:

1. 电位: 书中一律采用还原电位。一般电位表示符号有 ε 、 φ 、 E 、 V 。本书采用 φ , 单位是伏特 (V)。

2. 自由焓: 生成自由焓 ΔG° (德国采用), 也叫生成自由能 ΔF° (美、英、日), 也叫生成等压位 ΔZ° (苏联), 也叫化学位 μ° (法)。本书采用 ΔG° 。

3. 本书使用卡作为能量单位, 主要是考虑现存的 Latimer 和 Pourbaix 等书中的数据均用卡(cal), 本书记为 cal。请注意, 1 卡 = 4.184 焦耳(J)。

本书是作者十年来在赵天从教授培养和指导下编写的论文集, 每篇文章都经过赵教授审阅和修改。同时, 还得到陈新民教授、黄培云教授、傅崇说教授和张祥麟教授的指导。在此, 谨向精心培养作者的老一辈专家和许多一起共事过的同志们表示衷心感谢!

由于作者水平有限, 本书难免有不少缺点, 甚至错误之处。敬请广大读者批评指正。

中南工业大学

钟竹可 杨光贵

1986.1.20.

目 录

第 一 篇	化学位图在湿法冶金中应用的概况·····	(1)
第 二 篇	电位—pH 图在湿法冶金中的应用·····	(27)
第 三 篇	锌焙砂热酸浸出过程的理论分析·····	(67)
第 四 篇	废水中和水解净化的理论分析·····	(80)
第 五 篇	关于 $\text{Me}^{2+} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$ 系中和水解平衡 的热力学分析·····	(102)
第 六 篇	硫化沉淀法处理废水的热力学分析·····	(119)
第 七 篇	氧化法处理废水的理论分析·····	(137)
第 八 篇	难溶氯化物沉淀最佳化条件和铜、汞 歧化反应在氯化溶液中的平衡·····	(150)
第 九 篇	$\text{Au} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的热力学分析·····	(166)
第 十 篇	$\text{Ag} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的热力学分析·····	(179)
第十一篇	$\text{Hg} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{HgS} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系电化平衡·····	(194)
第十二篇	低浓度 SO_2 废气湿法吸收的化学平衡·····	(211)
第十三篇	关于针铁矿法湿法炼锌过程的 理论分析·····	(225)

第十四篇	高温锌焙砂热酸浸出—亚硫酸锌还原 —针铁矿法试验研究·····	(263)
第十五篇	亚硫酸锌还原针铁矿法—湿法炼锌 还原过程理论分析·····	(276)
第十六篇	铜—二氧化锰同时电解的理论分析·····	(290)
第十七篇	锌—二氧化锰同时电解的国内外动 态及新工艺过程的理论分析·····	(304)
第十八篇	硫化锌精矿和软锰矿同时浸出及 Zn— MnO ₂ 同时电解的研究·····	(330)
第十九篇	降低钴的超电压及硫酸锌溶液深度净 化的研究·····	(344)
第二十篇	采用铅铋合金锌粉深度净化硫酸锌 溶液·····	(363)
附 录	热力学数据表·····	(392)

CONTENTS

Chapter	Page
1. Conspectus of Application of Chemical Potential Diagrams in Hydrometallurgy	(1)
2. Application of Potential —pH Diagrams in Hydrometallurgy	(27)
3. Theoretical Analysis on Hot Acid Leach of Zinc Calcine.....	(67)
4. Theoretical Analysis on Purification of Waste Water by Hydrolysis	(80)
5. Thermodynamic Analysis on Equilibrium of Neutralization Hydrolysis $Me^{2+} - L - H_2O$ System.....	(102)
6. Thermodynamic Analysis on the Treatment of Waste Water by Sulfide Precipitation	(119)
7. Theoretical Analysis on the Treatment of Waste Water by Oxidation Method...	(137)

8. Optimization of the Conditions of
Scarcely Soluble Chloride Precipitation
and Equilibria for Disproportional
Reactions of Copper and Mercury
in Chloride Solutions..... (150)
9. Thermodynamic Analysis on $\text{Au} - \text{Cl}^-$
 $- \text{H}_2\text{O}$ System (166)
10. Thermodynamic Analysis on $\text{Ag} - \text{Cl}^-$
 $- \text{H}_2\text{O}$ System.....(179)
11. Electrochemical Equilibria of $\text{Hg} -$
 $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{HgS} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$
System(194)
12. Chemical Equilibrium of Wet Absorption
of Low-concentration SO_2 Gas(211)
13. Theoretical Analysis on Goethite
Process in Zinc Hydrometallurgy.....(225)
14. Experimental Research for Hot Acid
Leach of High-temperature Zinc
Calcine—Reduction by Zinc Sulfite
—Goethite Process.....(263)
15. Theoretical Analysis on Reduction
of Ferric Ion by Zinc Sulfite for
Goethite Process in Zinc Hydrometa-
llurgy.....(276)
15. Theoretical Analysis on Simultaneous

Electrolysis of Cu—MnO ₂	(290)
17. Researching Worldwide Trends for Simultaneous Electrolysis of Zn—MnO ₂ and Theoretical Analysis on the New Technological Processes	(304)
18. Investigation on Simultaneous Leach of Zinc Sulfide Concentrate and Pyrolusite and on Simultaneous Electrolysis of Zn—MnO ₂	(330)
19. Investigation on the Decrease of Overpotential of Cobalt and Depth Purification of Zinc Sulfate Solution...	(344)
20. Depth Purification of Zinc Sulfate Solution by Lead-Antimony-Alloy Zinc Dust.....	(363)
Appendix. Tables of Thermodynamic Data...	(392)

第一篇

化学位图在湿法冶金中应用的概况

钟竹前 梅光贵

通过赵天从教授的专著《查阅国外冶金文献参考资料》^[1]的途径,查阅冶金文献表明,在40年代以前,物理化学和电化学等基础理论知识与湿法冶金的工艺并没有密切的联系。可是到50年代以后,现代电化学知识已广泛用于阐明湿法冶金单元过程的原理,并作为开展新工艺和新技术的依据。因此,对于现代的湿法冶金工作者来说,不仅要密切注视国内外科技动态,还必须学习现代的《物理化学》、《络合物化学》等基础理论,熟练地掌握“冶金溶液热力学”等专业理论知识。^[2-5]

如果以前有人认为,对于湿法冶金而言,热力学研究是无关重要的。那么随着高压酸煮,高酸介质的赤铁矿沉铁和硫化物直接高压氧氨浸等新技术的出现,以及随着湿法冶金向高温、高压发展的趋势,人们对物质-水系的电化平衡的研究便产生了浓厚的兴趣,全面地研究了湿法冶金的化学位图,借以直观而明瞭地说明湿法冶金过程的热力学原理。

本文根据收集的文献资料,综述和讨论下列几个问题。

一、常温下，金属—H₂O系和

化合物—H₂O系的电位—pH图

Pourbaix 根据金属腐蚀学科的需要，按元素周期表分类汇编了Me—H₂O系的 φ —pH图表^[6]。利用这些图表可以清楚地阐明金属和金属氧化物矿物在湿法冶金过程的电化行为。

由于自然界矿物原料复杂，有硫化物、砷化物、碳酸盐等，人们基于 Latimer 等的化学位(μ°)数值^[7]，又作出了较复杂的某些化合物—H₂O系的 φ —pH图。

对于硫化物—H₂O系已发表的 φ —pH图有：ZnS—H₂O^[8,9]，Cu₂S—H₂O^[9]，CuS—H₂O^[10]，CuFeS₂—H₂O^[11]，PbS—H₂O^[11,12]，NiS—Ni₃S₂—H₂O^[8,10]，CoS—H₂O^[8]，Co₃S₂—H₂O^[10]，CdS—H₂O^[8]，HgS—H₂O^[43]，MoS₂—H₂O^[14]，FeS₂—H₂O^[10,15]，FeS—H₂O^[8]，Cu—Fe—S—H₂O^[14]，Zn—Cu—H₂O^[22]，MoS₂—H₂O系^[17]。

对于砷化物—H₂O系已发表的 φ —pH图有：As—S—H₂O^[18]，Cu—As—H₂O^[19]，Ni—Co—As—H₂O^[19]。

对于碳酸盐—H₂O系已发表的 φ —pH图有：Mn—CO₂—H₂O^[20,21]，Pb—CO₂—H₂O^[20]。

为说明如下过程原理的 φ —pH图有：

铁矾法沉铁：KFe₃(SO₄)₂(OH)₆—H₂O^[22]，NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆—H₂O^[20]；氧化水解法脱砷：FeAsO₄—H₂O^[23]，电解时铅阳极行为：Pb—SO₄²⁻—H₂O^[20]；锌焙砂热酸浸出原理：ZnO·Fe₂O₃—H₂O^[24]。

二、高温时的 φ_i° 和 pH_i°

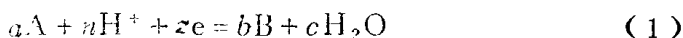
为强化过程,目前湿法冶金正朝着高温、高压的溶浸方向发展,而任何反应体系的高温平衡 φ_i° 和 pH_i° 较之常规室温的 φ_i° 和 pH_i° ,便发生迁移。为适应生产和科研的需要,不仅湿法冶金学科,而且地质、选矿和化工等学科都在注意研究这个问题。

1. 高温 φ_i°

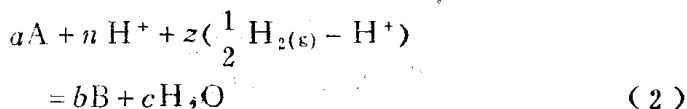
根据 Criss 所发现的熵对应原理^[25],可确定高温偏摩尔离子熵以及高温热容。这样就可精确地计算高温电极电位 φ_i° 。目前,各个作者采用两个不同的电位基准计算 φ_i° :一个是对同温度的氢标,一个是对常温(25°C)的氢标。

(1) 对同温度氢标的 φ_i°

任何体系的半电池反应可写成通式为:



该半电池的自由焓变化,到目前都是未能测实的。但是相对于氢标半电池 $H^+ (a_{H^+}=1) + e = \frac{1}{2}H_2(P_{H_2}=1\text{atm})$ 的全电池反应自由焓的变化 ΔG_i° 却是可以测量的。这时全电池反应为:



该全电池 ΔG_i° 与其电动势 E_i° 的关系为:

$$E_i^\circ = -\Delta G_i^\circ / (zF),$$

而 $E_i^\circ = \varphi_i^\circ (\text{半}) - \varphi_i^\circ (\text{SHE})$,当指定某一温度氢标(SHE)的 $\varphi_i^\circ (\text{SHE}) = 0$ 时,则:

$$\varphi_i^\circ (\text{半}) = -\Delta G_i^\circ / (zF)$$

比较半电池反应(1)和全电池反应(2)可知, (1)式中的电子e也就是(2)式中 $\left[\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) - \text{H}^+\right]$ ^[26]。那么, 根据 Latimer^[7] 和 Criss^[25] 的数据就可算得电子e的热力学数值如下:

$$e = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) - \text{H}^+$$

$$S_{\frac{1}{2}(\text{e})}^{\circ} = \frac{1}{2} \times 31.22 - 0 = 15.61 \text{ cal/K}$$

$$\overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}(\text{e})}^{80} = \frac{1}{2} \times 6.89 - 23 = -19.56 \text{ cal/K}$$

$$\overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}(\text{e})}^{80} = \frac{1}{2} \times 6.89 - 27 = -23.56 \text{ cal/K}$$

$$\overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}(\text{e})}^{100} = \frac{1}{2} \times 6.89 - 31 = -27.56 \text{ cal/K}$$

$$\overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}(\text{e})}^{200} = \frac{1}{2} \times 6.89 - 35 = -31.56 \text{ cal/K}$$

为简化计算起见, 我们曾将 ΔG° 展开, 推导出计算 $\varphi_i^{\circ}(\text{半})$ 的通式^[11]为:

$$\begin{aligned} \varphi_i^{\circ}(\text{半}) = & \varphi_{\frac{1}{2}}^{\circ} + \frac{(T-298)}{F} \left[\frac{\Delta S_{\frac{1}{2}}^{\circ}(\text{半})}{z} - S_{\frac{1}{2}}^{\circ}(\text{e}) \right] \\ & - \frac{(T-298) - T \ln \frac{T}{298}}{F} \\ & \left[\frac{\Delta \overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}}^{\circ}(\text{半})}{z} - \overline{C}_P^{\circ} \Big|_{\frac{1}{2}}^{\circ}(\text{e}) \right] \end{aligned}$$

由此可计算得到下列温度时的 φ_i° 为:

$$\varphi_{10}^{\circ} = \varphi_{15}^{\circ} + 0.001518 \left[\frac{\Delta S_{15}^{\circ}(\text{半})}{2} - 15.61 \right]$$

$$+ 0.00008612 \left[\frac{\Delta \bar{C}_P^{\circ} |_{15}^{\frac{100}{2}}(\text{半})}{2} + 19.56 \right]$$

$$\varphi_{20}^{\circ} = \varphi_{25}^{\circ} + 0.002385 \left[\frac{\Delta S_{25}^{\circ}(\text{半})}{2} - 15.61 \right]$$

$$+ 0.0002082 \left[\frac{\Delta \bar{C}_P^{\circ} |_{25}^{\frac{100}{2}}(\text{半})}{2} + 23.56 \right]$$

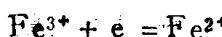
$$\varphi_{30}^{\circ} = \varphi_{35}^{\circ} + 0.003253 \left[\frac{\Delta S_{35}^{\circ}(\text{半})}{2} - 15.61 \right]$$

$$+ 0.0003794 \left[\frac{\Delta \bar{C}_P^{\circ} |_{35}^{\frac{100}{2}}(\text{半})}{2} + 27.56 \right]$$

$$\varphi_{40}^{\circ} = \varphi_{45}^{\circ} + 0.007589 \left[\frac{\Delta S_{45}^{\circ}(\text{半})}{2} - 15.61 \right]$$

$$+ 0.001891 \left[\frac{\Delta \bar{C}_P^{\circ} |_{45}^{\frac{200}{2}}(\text{半})}{2} + 31.56 \right]$$

例如, 对于由 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 构成的半电池反应:



$$\mu_{15}^{\circ} = -2.53 \quad -20.3$$

$$\Delta G_{25}^{\circ} = -17.77 \text{ kcal}$$

$$S_{25}^{\circ} = -70.1 \quad -27.1$$

$$\Delta S_{25}^{\circ}(\text{半}) = 43 \text{ kcal/K}$$

$$\bar{C}_P^{\circ} |_{25}^{\frac{100}{2}} \quad 92.8 \quad 66.4$$