

现代冶金丛书

汞冶金的理论基础

徐 采 棟 著

上海科学技术出版社

《現代冶金丛书》序言

近世紀來，冶金科學隨着冶金工業的發展和國防、尖端科學技術的需要，正如其他學科一樣，高速度地向前邁進。過去金屬的冶煉多憑操作經驗，被認為是一種藝術。其後，應用物理化學的原理結合生產情況，通過實驗，掌握了冶金過程的反應規律，因而使冶金技術成為一種實用的科學。另一方面，由於固體物理的發展進入金屬的領域，在充分運用數學和物理的理論與方法以及先進實驗技術的基礎上來研究金屬的基本性質，尋求金屬的成分、結構、組織和性能間關係的規律，並進一步應用其理論與觀點來指導生產實踐，如應用合金理論，晶体缺陷及金屬強度理論，擴散與相變理論等都屬於這一範疇。近年來，由於有關金屬方面科學研究工作的需要，新的實驗工具與技術又得到了發展。如高溫金相，電子顯微鏡（包括金屬薄膜技術），場致發射顯微鏡，放射性同位素，電子、中子衍射，X射線衍射及散射（包括漫散射，小角度散射及顯微技術），X射線顯微光譜分析等近代實驗方法，為這方面的研究工作提供了更有利的條件。

在生產實踐過程中，從採選、冶煉到加工、處理，同樣也創造了不少的新技術和新工藝，如在冶煉過程中廣泛應用氧氣與真空技術，不僅提高了金屬的產量，而且顯著地改善了產品的質量。其中尤以氧氣轉爐煉鋼，因為具有一系列優點，有其廣闊的發展前途。連續鑄錠起初用於有色金屬，近年來已推廣運用於鑄鋼，其應用範圍日益擴大，對增產節約金屬原料起着一定的作用。利用高溫高壓以強化冶金過程是新的途徑之一。等離子體的火焰溫度常用范

圍从 4000°C 左右到 $10,000^{\circ}\text{C}$, 最高达 $50,000^{\circ}\text{C}$, 有可能用以进行热分解、气相氯化、气相还原等反应。此外热加工方面的連續、精密及粉末軋制, 爆破成型, 电渣熔焊, 变形奥氏体的淬火以及真空热处理等都在原有的基础上有了不同程度的提高和新的創造。至于目前一些常规的、已应用于大规模生产的冶炼方法, 也在不断地改进中。如試驗直接冶炼鋼、銅、鋁等, 尽管其使用范围有限, 但不失为今后的发展方向。

从上述簡單的举例, 可以看出冶金科学技术的丰富内容和一些重大的成就。显然, 这些成就是和世界冶金工作者长时期来的辛勤劳动分不开的。同时, 由于国防、尖端科学技术的日益需要, 对稀有金属、超純金属、高温合金、精密合金以及耐热鋼、超高强度鋼等金属材料提出愈来愈高的要求; 因此可以預見, 今后这方面的成就, 又必然会大大地丰富冶金科学的内容。

解放后, 我国冶金工业和其他工业一样, 在党的正确领导下, 得到迅速的发展, 并已取得一定的成就。但为了进一步促进我国冶金科学技术的发展和繁荣, 培养和扩大冶金工作者的队伍, 使我国冶金科学技术水平能在不太长的时间内接近或赶上国际先进水平, 还有賴于加强学术經驗的交流与傳播。上海科学技术出版社根据上述要求, 邀請国内冶金专家和学者組成“现代冶金丛书”編輯委员会, 从事丛书的計划和編审工作。这一套由我国冶金工作者自己編写的“现代冶金丛书”, 将体现党发展科学文化的百花齐放、百家爭鳴的方針, 根据我国冶金科学发展的需要, 有系統地反映現代冶金科学技术的成就和我国冶金工作者的研究成果, 以及当前国际与国内冶金科学的学术水平。这是一項有意义而又艰巨的工作, 因此, 十分期望全国冶金工作者予以大力支持和协助, 使本丛书能更加符合广大讀者的需要。我們深信: “现代冶金丛书”

《现代冶金丛书》序言

的编写与出版,不仅有利于冶金工作者学术水平的提高,而且也有助于我国整个冶金事业的进步。

周志宏

1962年10月于上海

前 言

解放以后,尤其是大跃进以来,我国汞矿的冶炼事业,蓬蓬勃勃,有着巨大的发展。现在我国已成为世界上几个主要产汞的国家之一。

关于炼汞的各种方法,包括它们的工艺流程、生产设备以及操作经验等,作者曾于1960年冶金工业出版社出版的“炼汞学”一书中作过系统的介绍和论述。但在该书中,技术经验介绍较多,冶金理论阐述较少;火法冶炼介绍较多,而湿法溶炼则探讨不够。

目前,无论国内或国外,都还没有出版过阐述炼汞理论的专门书籍,这与当前科学发展的大好形势以及我国炼汞工业的水平,显然是极不协调的,而且也不能满足各高等院校有关专业师生、科学研究人员和厂矿技术人员日益迫切的需要。同时我们还知道,研究冶金过程理论,在许多情况下,往往会促使生产技术获得很大的改进。

根据理论联系实际的原则,本书的主要内容放在火法和湿法炼汞两个方面。前者是为了面向生产,希望理论的总结和探讨能对生产发展有所帮助;后者则为了照顾到科学研究和发展远景的需要。此外,对于炼汞生产中的某些理论问题和汞中毒问题,也进行了比较深入的探讨。

由于作者的水平有限,同时炼汞过程的理论又涉及到许多学科,范围既广,学理又深。因此,在叙述方面将难免持有偏见,也可能出现不少的错误和缺点。希望本专业专家和读者们多提意见,以便改正。

徐 采 栋 1964年于贵州

目 录

前 言

第一章 汞和它的化合物	1
一、汞的物理化学性质	1
二、汞齐和汞的化合物	16
第二章 火法炼汞的热力学与动力学	35
一、焙烧过程的热力学	36
二、焙烧过程的动力学	46
三、辰砂与铁及石灰间的反应	50
四、伴生矿物在焙烧过程中的变化	53
五、燃料消耗及降低燃料消耗的途径	61
第三章 汞冷凝的热力学与动力学	66
一、汞冷凝的热力学	66
二、汞冷凝的动力学	75
三、矿石品位与送风量对冷凝过程的影响	86
四、冷凝过程的其他变化	92
第四章 汞臭处理的理论	96
一、汞臭的浓缩	97
二、浓缩汞臭的脱水	102
三、搅拌与压榨	105
四、汞珠外膜生成的探讨	109
第五章 湿法炼汞的物理化学	114
一、矿石的溶出	114
二、溶出过程的动力学	130
三、置换反应的物理化学	136
四、汞电解的物理化学	142
第六章 汞精炼的理论	153
一、物理精炼	153

目 录

二、化学精炼	156
三、电解精炼	162
第七章 汞的损失与防止损失的理論分析	166
一、气相损失	166
二、降低废气含汞量的措施	169
三、湿法冶炼过程中汞的损失	174
第八章 汞毒問題的探討	178
一、大气和生物中的汞	178
二、汞的毒害及其防治方法	181
三、微量汞的測定方法	184
参考文献	188
中外文人名对照表	189

第一章 汞和它的化合物

一、汞的物理化学性质

汞是元素周期表上第二类中的副族元素，原子序数为 80，原子量为 200.61。汞的各项物理化学性质在很大程度上与它的原子结构有关，即与它在周期表上所处的位置有关。汞的一些主要物理化学性质分述如下：

1. 电离能

根据佛兰克与赫芝的测定，汞原子的激发电位为 4.9 ± 0.1 伏特，第一电离能为 10.39 电子伏特/原子或 239.1 千卡/克原子。在一般金属中，它具有最大的数值，这从表 1 所列数据可以看出。

表 1 某些金属的第一电离能

种 类		第一电离能 (千卡/克原子)	种 类		第一电离能 (千卡/克原子)
黑色金属	Fe	180.4	贵金属	Au	211.7
	Cr	155.3		Ag	173.7
	Ni	175.3		Pt	204.6
重金属	Cu	176.8	稀有金属	Ga	137.5
	Pb	170		Ge	186.4
	Zn	215.6		In	132.7
轻金属	Al	137.3	Hg		239.1
	Mg	175.3			

除第一电离能外，汞的第二电离能在同族元素中也居于首位，如表 2 所示。

表 2 第二类各元素的电离能比較

元 素 名 称	第 一 电 离 能 (千卡/克原子)	第 二 电 离 能 (千卡/克原子)
Zn	215.6	629
Cd	206.4	595
Mg	175.3	—
Be	213.8	—
Ca	140.3	412
Sr	139.6	384
Ba	119.6	349
Hg	239.1	667

第一电离能是气态原子失去一个电子成为气态的一价正离子所需的能量，第二电离能是一价正离子再失去一个电子成为二价正离子所需的能量。各种元素电离能的大小随着有效核电荷的增加而加大，并随着原子半径的加大而减小。与其他金属比较，汞的核电荷大得多，而原子半径却与别的金属相差不大，因而表现出较大的电离能值。汞的各級电离能既可以根据实验测定，也可以根据斯来脱法近似地加以计算。

汞的高电离能值对冶炼方法、地球化学和汞化合物的各项性质都有很大的影响，兹分述如下：

(1) 对冶金的影响：

金属的冶炼过程多半是还原过程，即其离子取得电子的过程。电离能的大小反映了原子失去电子的难易，即该金属被氧化或被还原的难易程度。在汞的冶炼过程中，金属汞极易从它的化合物中被还原出来，或从溶液中被许多别的金属置换出来，因而在工业上产生了比较简单的氧化焙烧和置换沉淀等冶炼方法。这些简单的冶炼方法之所以可能，在很大程度上与汞的高电离能值密切相关。

汞在常温和较高温度下都不易氧化，而仅在接近沸腾温度时才被氧化成 HgO 。对于酸和许多别的试剂，汞也表现出很大的化学稳定性。这些特性也与汞的高电离能有关。

一、汞的物理化学性质

(2) 对地球化学的影响:

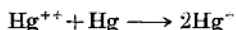
汞的高电离能还影响着它的地球化学性质。我們知道, 金属电离能的大小与地壳中元素的克拉克值有关, 元素的电离能越高, 极化性就越弱, 克拉克值也就越小。

从表 1 可以看出, 汞的电离能甚至比金和銀还高, 这說明它具有更大的化学惰性。实际上許多汞矿产区, 都曾发现过少量的活水銀, 如果不是由于汞在常温下具有較大的蒸气压、而大气中汞的分压又距离平衡状态很远的话, 自然界出現的活水銀的数量很可能不在金和銀之下。

此外, 我們知道, 电离能相近的元素, 往往会产生共同迁移的現象。砷与汞的电离能值甚为接近。前者为 10.5 电子伏特, 后者为 10.39 电子伏特, 在我国某些矿区, 这两种元素經常共生, 很可能与这个因素有关。

(3) 生成稳定的一价化合物:

由于汞的第一和第二电离能数值相差很远, 第二电离能比第一电离能大得多, 因此两价离子就表现得比一价离子更不稳定, 許多汞的两价盐在溶液中能被金属汞本身还原, 生成单价离子, 如下式所示:



在甘汞 (Hg_2Cl_2) 和其他亚汞盐分子中, 每个汞原子都以一个价鍵与另一个汞原子进行結合, 形成十分稳定的一 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 结构, 即使在溶液中, 这个鍵也不会断裂, 而只能以 Hg_2^{++} 离子的形式存在。甘汞的构造式为 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$, 从晶体化学观点看来, 汞是两价的, 但在电化学上則为一价, 因为对应于每个汞离子, 只有一个氯离子。

2. 密度

在理論上, 元素密度的大小取决于原子量以及原子在晶胞中的堆积情况, 并可从下式算出:

$$\rho = \frac{nAm}{a^3} \text{ 克/厘米}^3$$

式中: ρ ——所要求的密度;

n ——单位晶胞中的原子数;

A ——原子量;

m ——氢原子的重量, 1.662×10^{-24} 克;

a ——单位晶胞的边长,即格子常数。

从上式可以看出,金属的原子量越大,堆积程度越密,则相应的密度就越大。

汞具有相当大的原子量,几为铁的4倍,这是由于它的核心较重而原子半径又较小的缘故。如果在晶胞中汞与铁的原子排列相同,即上述 n 和 a 值相同,则汞的密度也应达到铁的4倍左右,即为28克/厘米³。实际上,汞的密度只有这个数值的一半,这说明汞在固态和液态中的堆积情况远较铁为疏松。尽管如此,在常温下汞在各种液体中仍具有最大的比重。

在各种不同温度下汞的密度如表3所示:

表3 汞在各种不同温度下的密度

温度(°C)	密度(克/厘米 ³)	温度(°C)	密度(克/厘米 ³)	温度(°C)	密度(克/厘米 ³)
-38.85	13.6902	100	13.3518	800	11.6
0	13.59545	200	13.1148	1000	10.55
10	13.57079	300	12.8806	1200	8.85
30	13.52171	500	12.5	1380	7.8

从上表看出,汞的密度随着温度的升高而逐步下降,当温度上升到1380°C时,汞的密度已降低到铜以下而与铁大致相等。密度的这种变化显然是由于热运动加大而使原子堆积密度变小的缘故。

根据谢里与布朗根许金的数据,在0~100°C之间,汞的比重可从以下的经验公式求得:

$$d_t = \frac{13.59546}{1 + \left[18.182 \times \frac{t}{100} + 0.078 \times \left(\frac{t}{100} \right)^2 \right] \times 10^{-3}}$$

3. 熔点、沸点和汽化热

汞的熔点为 -38.89°C ，沸点是 357.25°C ，汽化热为 14000 卡/克分子。在各种金属中，汞具有最低的熔点和沸点，汽化热也最小。汞的这种特性与它的结构有关，并符合它在周期表上所处的位置。如果把第二类元素中的镁和各副族元素的熔点和沸点加以比较(图 1)，就能明显的看出这点。

从图 1 可以看出，各金属的熔点和沸点自左到右有规律的逐渐降低，将各点加以连接，几乎可以得到一根直线。

我们知道，金属是依靠自由电子把各个正离子连接起来的，在金属晶格上排列的是金属离子，晶格间存在着自由运动的电子或电子云。由于电子不停地运动，在任一瞬间总有一定的自由电子连系着所有的正离子，这种

使金属正离子相互结合的力称为金属键。从金属键靠自由电子连系这一点来看，它在很大程度上与共价键相似。当然，从金属键没有饱和性和方向性来看，它与离子键也有某些相似之处。

金属键的强弱与电子云的密度、电子与核心的结合能力及其他因素有关。汞原子的最外 s 亚层和内壳层都已填满，原子的稳定性较大，自由电子数量不多，因而表现为较低的结合能，即较小的汽化热。在其他金属中，凡是 d 亚层和 s 亚层都被填满的，金属的结合能都很低，这从表 4 所列的数据可以看出。

在周期表上与汞紧连着的元素金，它与汞在 $5d$ 亚层具有完全相同的结构，所不同的是，金在 $6s$ 亚层只有一个电子而汞却有两个这样的电子。两者的汽化热显示出巨大的差别，沸点也相差

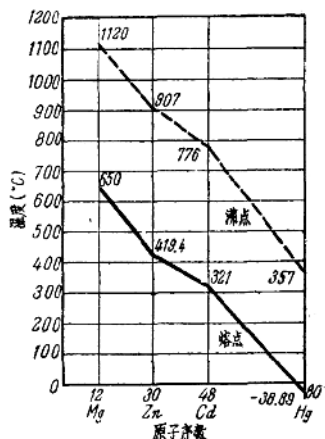


图 1 第二类元素的原子序数与沸点及熔点的关系

表 4 金属的结合能(汽化热)与电子结构的关系

原子序数	金属	电子结构	汽化热(卡/克分子)
29	Cu	$(3d)^{10} 4s$	82000
30	Zn	$(3d)^{10} (4s)^2$	31000
47	Ag	$(4d)^{10} 5s$	69000
48	Cd	$(4d)^{10} (5s)^2$	27000
79	Au	$(5d)^{10} 6s$	91000
80	Hg	$(5d)^{10} (6s)^2$	14000

很远(金的沸点接近 3000°C), 这充分说明了自由电子数对金属结合能的重大影响。在金属汞中, 除了金属键外, 很可能还存在着部分的共价键, 即某些电子不是属于全部正离子而是分属于相邻的两个或几个原子的。

金属汞的汽化热除了实际测定外, 还可根据以下的一般经验式近似地算出。

$$L = 0.0235 T_{\text{沸}}$$

式中: L ——汞在沸点的汽化热, 千卡/克分子;

$T_{\text{沸}}$ ——沸点, $^{\circ}\text{K}$ 。

4. 热容和热膨胀

金属的比热与热膨胀等性质在很大程度上与原子在金属晶体中的热运动有关。在固体中, 原子运动的主要形式是它们围绕平衡位置的振动; 在液态中, 振动是相似的, 只是质点在平衡位置停留的时间要短得多, 大约在完成几千次振动后就转移到新的平衡位置。比热所遵循的基本规律, 特别是它与温度的关系, 主要取决于维持原子处于平衡位置时力的大小。

根据杜隆-普蒂定律, 所有重元素的克原子热容量几乎相同, 并约等于 6.3 卡。由于汞的原子量很大, 因此比热极低, 仅为 0.0329。根据各家实测的数据, 汞的平均比热与温度的关系在以下的范围内变动:

温度(°C)	0	100	200	300
比热(卡/克)	0.0325~ 0.0335	0.03262~ 0.03329	0.03189~ 0.03235	0.3336

博里索夫根据测定比热的方法和已发表的数据加以分析,认为在 0~55°C 之間,可以用下列方程来确定汞的比热:

$$C_p = 0.03346 - 0.000008 t$$

温度在 55°C 以上时应用以下的方程:

$$C_p = 0.03300 + 0.0000005 t$$

式中: t ——温度, °C;

C_p ——比热, 卡/克·°C。

根据上式所算出的比热列于表 5 中。

表 5 汞 的 比 热

温 度 (°C)	比 热 (卡/克·°C)	温 度 (°C)	比 热 (卡/克·°C)
0	0.03346	300	0.03315
50	0.03306	400	0.03320
100	0.03305	500	0.03325
200	0.03310	600	0.03330

从以上数据可以看出,在 0~50°C 之間,比热逐步下降; 50~100°C 之間,比热几乎没有变化; 从 100°C 以上直到 600°C 为止,比热又逐渐上升。

汞蒸气的热容为 0.248 千卡/公斤或 0.222 千卡/米³, 与水蒸汽的热容 0.370 千卡/米³比較,約低 40%。汞的这种特性被用在动力工业上,由汞蒸气推动的透平可以大大地节约燃料。

在水銀温度计的刻度方面,水銀的热膨胀性质极为重要,在这方面进行过大量的工作。表 6 说明了汞的体积膨胀系数随温度变化的情况。

表 6 汞的热膨胀

温度(°C)	膨胀系数×10 ⁶	温度(°C)	膨胀系数×10 ⁶
-89.9	125	100	182.16
-62.6	153	200	183.23
-39.5	171	300	185.00
0	181.79	360	186.41

5. 蒸气压与蒸发速度

对于汞的火法冶炼来说,这两项性质极为重要。另外,它们在劳动保护和安全技术方面,也有重要的意义。

象其他液体一样,在一定的温度下,汞也具有一定的蒸气压。与汞所接触的空气如未达到饱和,则汞将继续蒸发;反之,如果所接触的空气属于过饱和的,则汞将发生凝结。

温度越高,液体的蒸气压就越大,由分子运动所推导出来的蒸气压与温度关系的一般式为:

$$\lg P = A - \frac{B}{T} + C \lg T$$

对汞来说,在0°C到沸点温度范围内,蒸气压与温度的关系由下式表达(压力单位为毫米汞柱):

$$\lg P = -\frac{3305}{T} - 0.795 \lg T + 10.355$$

汞的蒸气压力的测定,可以采用气体饱和法,也可以采用沸点法。

汞的易挥发性在很久以前就被发现,法拉第曾注意到,放在汞上面的金片,由于汞的蒸发生成金汞齐而转变为白色。根据许多研究者的资料,即使在室温下,汞也能通过相当厚的水层或油层而不断蒸发。

汞的蒸发速度随着温度的升高而急剧增大,以下是皮亚恩科夫得出的数据:

温度(°C)	10	20	30	40
蒸发速度(毫克/米 ² ·分)	1.43	3.72	8.44	18.5

可以看出,在 10~40°C 温度范围内,温度每增加 10°C,蒸发速度大约增加 1.2~1.5 倍。蒸发速度的急剧增大是由于温度升高时,液相中具有较高能量或较大速度的分子数目也相应地增加了的缘故。在不同温度下,比平均能量 ε 多 $\varepsilon_1 - \varepsilon$ 的分子数目 N_1 与分子总数 N 的关系,大体上服从玻茨曼定律,即

$$N_1 = Ne^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{RT}}$$

在蒸发的同时,伴随有缓慢的氧化作用发生,生成的氧化层比较致密(由于氧化物的体积较金属为大),能起到保护作用,阻碍扩散的顺利进行。据研究,在两个星期后,扩散速度要下降 60~80%。

6. 导电度

研究金属的导电度不仅具有工业意义,而且有很大的物理意义,因为它在一定程度上反映了金属内部自由电子的运动过程。

与别的金属相比,汞具有最大的电阻率和最小的温度系数,这从表 7 所列举的数据可以看出。十分显然,这种差别导源于金属的结构,并由此可以大致判断电子在晶体或液态中存在的状况。

从表 7 可以看出,汞的电阻系数几为铜的 56 倍和铁的 10 倍。从电阻的观点出发,汞已经跨入到电阻材料的行列,它比康铜和锰铜的电阻值还要大两倍,几乎和 X20H80 型镍铬丝的电阻值相等。另外,从电阻温度系数的角度来看,汞也接近于一般的电阻材料。

我们知道,金属的导电率 σ 是由自由电子的数目 n 和这些带电粒子在电场作用下的迁移率 v 所决定的。并由下式表示:

$$\sigma = nev$$

式中: e 是单个带电粒子所带的电荷。在金属和半导体中,这些带电粒子主要是电子。

汞的电阻特别大,很可能基于以下两个原因:

(1) 汞原子的最外壳层 $6s$ 亚层是饱和的,第一电离能尤其是第二电离能相当大,说明外层电子与原子核结合得比较牢固,脱落

表7 金属的主要电性能

金属名称	电阻系数 (欧姆·毫米 ² /米)	电阻温度系数 TK_p (度 ⁻¹)
Ag	0.0162	0.0036
Cu	0.0169	0.0040
Au	0.0240	0.0037
Al	0.0262	0.0042
Mo	0.0477	0.0048
W	0.0548	0.0052
Zn	0.0592	0.0035
Ni	0.0723	0.0061
Fe	0.0978	0.0057
Pt	0.100	0.0031
Sn	0.114	0.0044
Pb	0.205	0.0041
Hg	0.958	0.0009

的自由电子数目很少,即上述公式中的 n 值很小,故导电率不大。

在金属中,自由电子的数目,可以认为是不随外界条件而改变的,外界因素对金属导电率的影响,主要是对迁移率 v 的影响,而不是对总数 n 的影响。

(2) 汞在常温下是液体,液体的结构不象固体那样呈远距离有序而为近距离有序,阳离子的平衡位置也不象固体那样固定不变而是经常在移动,这就给电子的运动或电子的扩散造成了较大的阻力。大多数金属的电阻值在熔化后都增加近一倍。

在各种不同温度下汞的导电度如表8所示。

从表8可以看出,汞在固态时的电阻温度系数较大,从 -183.5°C 到 -38.2°C 范围内,温度上升不到 150°C ,电阻值几乎增大了7倍。但进入液态以后,电阻的增加速率就极为缓慢,从 -37°C 到 350°C 范围内,温度升高近 400°C ,而电阻的增加率不过两倍。这个事实说明,热运动对固态汞的影响较大,金属离子的振动幅度由于温度的升高而大大增加了。液态汞的结构本来就处于较不规则的状态下,金属离子已经具有很大的振幅,而且还能发