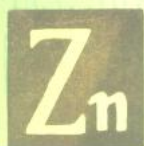


有色冶金物理化学丛书



锌冶金物理化学

徐采栋 林蓉 汪大成 编著

053028

有色冶金物理化学丛书



锌冶金物理化学

徐采栋 林蓉 汪大成 编著

*

上海科学技术出版社



0157114

《有色冶金物理化学丛书》

锌冶金物理化学

徐采栋、林蓉、汪大成 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 16.25 字数 401,000

1979 年 7 月第 1 版 1979 年 7 月第 1 次印刷

印数 1—9,000

书号: 15119·1975 定价: 1.80 元



内 容 提 要

本书是《有色冶金物理化学丛书》之一，是有色冶金的专业理论书籍。

本书从冶金物理化学理论出发，分别从热力学和动力学的角度阐述了锌冶金（包括湿法和火法）工艺过程的原理，对国内炼锌工业上许多好的生产经验进行了系统的总结、提高，对从国外引进的一些新工艺也从理论上进行了分析、研究，同时提出了工艺改革的原则和方向。

本书共分九章，内容包括锌及其化合物的性质、锌精矿的焙烧、氧化锌的热还原、锌蒸气的冷凝、焙烧矿的溶出、溶液的净化、电解过程以及锌冶金的发展前景等。

本书可供从事锌冶金科研和生产的专业工作者和大专院校有关专业师生参考。

序

近年来,在国外出现了一种新的趋势,即化学冶金重新得到重视,一变三十多年来物理冶金的比重远远超过化学冶金的情况。作为这一趋势的一个佐证,可以举出“冶金汇刊”从一九七五年起分为两类分别刊登物理和化学冶金方面基础理论的论文这样一个事实。可以推测,这可能是由于金属矿产资源、品位,以及矿产的综合利用等问题,因而对新理论、新工艺越来越感到需要的缘故。

冶金过程物理化学是化学冶金的理论基础。我国于一九六三年和一九六五年分别召开了第一次和第二次全国冶金过程物理化学专业会议,那时离国际水平的差距不算太大。近十多年来,这方面的差距拉大了。另外由于传统的原因,冶金过程物理化学一向侧重于研究钢铁冶金方面的问题,而对有色金属冶金注意较少。因此,作者们的新著《锌冶金物理化学》的问世是特别值得欢迎的。

本书是作者们在从事锌冶金的科学研究并到国内各锌厂进行调查研究的基础上,收集和分析了大量生产实践和科学研究资料而写成的。它不但对当前炼锌工业生产的各个环节进行了热力学计算和动力学探讨,而且也对炼锌工业的新工艺、新方法进行了分析比较和提出了一些有益的建议。当前,我国科技战线形势空前大好,五届人大和全国科学会议相继召开,广大科技工作者无不向往于为二〇〇〇年时实现四个现代化而努力奋斗。本书的出版无疑将在有色金属冶金及其理论基础赶超国际水平方面起到一定的作用,同时对冶金过程物理化学在我国的发展也将是一个有力的促进。

邹元熾 1978.6.9.

前 言

到本世纪末,要把我们伟大的祖国建设成为四个现代化的社会主义强国,要极大地提高整个中华民族的科学文化水平,这是亿万人民群众的切身事业,也是全国人民肩负的伟大历史使命。

为使冶金工业高速度实现现代化,我们必须加强冶金技术理论的研究。最近,有关部门制定了发展我国冶金事业的长远规划纲要,决定了五个主攻方面,加强冶金理论的研究就是其中的一个。

我国有色金属的资源非常丰富,其中不少在储量上居世界前列,并具有悠久的生产历史。但是,应当承认,目前我国冶金生产技术还不够先进,关于技术理论和新工艺的研究,在很多方面与国外先进水平相比,还存在一定差距,有的甚至刚刚起步。作者近年来从事这方面的教学和科研工作,到过国内一些主要锌厂,深感有许多好的生产经验值得进行系统的总结提高,而近年来新出现以及从国外引进的一些新工艺,也迫切需要从理论上加以分析研究,以求对革新冶炼工艺、发展有色冶金生产起积极作用,这就是我们编写本书的动机和目的。

包括锌矿在内的各种有色金属矿绝大多数是复合矿,通常都含有好几种甚至十几种有价成分。现代科学技术的发展对这些有价成分的综合回收提出了越来越高的要求,同时也提供了先进的技术手段,仅仅回收主要金属的老工艺,已经被认为是落后和浪费资源了。现在人们甚至把金属矿产的综合利用程度作为衡量一个国家冶金生产技术水平高低的重要标志。而在选择性地从矿石中回收各种有价组份方面,水法冶金比火法冶金具有更大的优越性。另外,从环境保护的角度出发,水法的条件也较好。为此,我们在

本书中给水法部分安排了较多的篇幅。

众所周知,各种物理化学过程都伴随有一定的能量变化,因此,利用热力学来进行分析和判断是非常有效的,特别是对于那些难于进行测定的反应。当然,前提条件是要预先知道有关物质的热力学函数。在计算高温热效应和高温下的平衡常数时,我们应用了相对热焓,又引入了自由能函数 ϕ'' 和 ϕ' ,有了这两个新函数,计算过程就变得非常简单,无须再作复杂的积分运算了。本书所给出的自由能函数中有一部分是我们自己计算的。在某些章节中,我们还试用了几种简便的计算方法,目的是为了帮助读者,尤其是那些离开学校不久的科技人员熟悉热力学基本原理和运算方法,学会怎样把热力学的基本理论与冶金生产实践结合起来。

物质结构的研究是如此重要,它是自然科学基本理论探讨的主攻方向之一。科学技术之所以得到迅速发展,正是由于物质结构的各个层次被人类依序揭开的缘故。要探明各类物质的构造,热力学是无能为力的,化学手段可以发挥的作用也非常有限,在这里,必须依赖物理学方法。本书对有关的几种重要物质的结构作了简单描述和比较,因为通过对物质组成和结构的比较,它们在宏观物理化学性质上所显示出来的各种差异就变得比较容易理解了。

对于湿法炼锌中经常遇到的各种浓电解质溶液,我们很少讨论到它们的结构,而是袭用冶金上的传统方法即引入“活度”的办法来加以掩盖。另外,在讨论以共价键为主的晶体结构时,我们也仅仅计算了共价键所占的百分率,而没有引用量子力学的理论。这些都是本书的缺点。

本书是一九七三年开始执笔的,编写过程中曾受到“四人帮”的干扰和破坏;而我们自己的理论水平和实践经验都很有限,缺点错误在所难免,敬希广大读者提出批评,不吝给予指正。

作者

1977年10月于贵阳

目 录

第一章 概论	1
§ 1 锌生产的变革和远景	1
§ 2 锌生产中的物理化学问题	4
参考文献	8
第二章 锌和它的化合物	9
§ 1 锌的原子、离子结构及其对物理化学性质的影响	9
一、锌的原子结构及其对物理化学性质的影响	9
二、锌的离子结构及其特性	16
§ 2 锌的热力学性质	23
一、热容、熔化热、熔化熵、气化热、气化熵	24
二、蒸气压	30
三、锌的热焓、熵和自由能函数	35
§ 3 锌化合物的结构和性质	40
一、硫化锌	41
二、氧化锌	50
三、硫酸锌	55
四、铁酸锌和硅酸锌	61
参考文献	67
第三章 锌精矿的焙烧	69
§ 1 焙烧过程的热力学	69
一、硫化物焙烧的一般规律	69
二、锌精矿焙烧的热力学计算	79
三、工业焙烧条件的选择	93
§ 2 焙烧过程的动力学	105
一、焙烧反应的机理	105
二、焙烧反应速度和控制环节	112

§ 3 伴生矿物在焙烧过程中的变化	114
一、硫化铁在焙烧过程中的变化	115
二、硅酸锌形成的热力学和动力学	127
三、其他伴生矿物在焙烧过程中的变化	131
参考文献	139
第四章 氧化锌的热还原	141
§ 1 火法炼锌的特点和问题	141
一、氧化锌火法还原的热效应	141
二、氧化锌热还原的条件	142
三、还原产物的形态特点	143
四、还原蒸馏的残渣	145
§ 2 氧化锌还原的热力学	146
一、氧化锌被碳和一氧化碳还原	146
二、从炉渣中还原锌	151
三、铁酸锌和硅酸锌的还原	157
§ 3 热还原的动力学	163
一、固态氧化锌还原的机理和速度	163
二、从炉渣中还原氧化锌的机理和速度	167
三、铁酸锌和硅酸锌还原的机理	169
参考文献	173
第五章 锌蒸气的冷凝	174
§ 1 锌蒸气冷凝的理论	174
一、锌蒸气冷凝的特点	174
二、冷凝过程的化学反应	176
三、锌冷凝的物理过程	180
§ 2 锌再氧化的防止	185
一、炉气的骤冷	186
二、强化物理过程	188
三、降低炉气中 CO_2 的含量和防止冷凝系统漏风	189
§ 3 冷凝方法讨论	190
一、间接冷却法	191
二、锌雨冷凝法	191
三、铅雨冷凝法	192

参考文献	197
第六章 焙烧矿的溶出	198
§ 1 焙砂中锌的溶出	198
一、氧化锌溶出的热力学	199
二、锌-水系电位-pH 图	203
三、铁酸锌的溶出	213
§ 2 杂质溶出的热力学	216
一、铁溶出的热力学	217
二、铜、镉、钴溶出的热力学	227
三、砷、锑、锕在溶出时的行为	228
参考文献	235
第七章 溶液的净化	236
§ 1 除铁方法概述	236
一、使铁以氧化铁水化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的形态从溶液中除去	236
二、使铁以无水氧化铁的形态沉淀析出	239
三、使铁以复盐和络盐形式从溶液中除去	241
四、采用离子交换和有机萃取的办法从液相中除铁	242
§ 2 三水氧化铁析出的物理化学	246
一、低铁的氧化	246
二、高铁的水解	255
三、氢氧化铁胶体的凝集和净化作用	257
§ 3 黄钾铁矾析出的物理化学	264
一、矾类的组成、结构和特性	264
二、黄钾铁矾析出的热力学	271
三、黄钾铁矾析出工艺条件分析	277
§ 4 针铁矿法除铁的物理化学	284
一、针铁矿的结构和它在热力学上的稳定性	284
二、针铁矿结晶的动力学	293
三、高铁还原的物理化学	301
四、低铁氧化的物理化学	308
§ 5 置换过程原理	317
一、置换过程的热力学	318
二、置换过程的动力学	324

三、置换净化中的几个理论问题	332
参考文献	343
第八章 锌电解的物理化学	345
§ 1 锌电解的热力学	345
一、阴极反应的热力学	345
二、阳极反应的热力学	350
§ 2 锌电解过程的动力学	358
一、气体析出的动力学	359
二、金属电结晶过程的动力学	367
§ 3 杂质在电解过程中的行为	373
一、在阴极上放电的杂质离子	373
二、在阳极上放电的杂质离子	379
三、在阳极和阴极上都不放电析出的杂质元素	382
四、各种添加剂	386
参考文献	395
第九章 炼锌方法探讨	397
§ 1 硫化矿的直接浸出	397
一、常压浸出法	398
二、加压酸浸法	410
三、加压氨浸法	428
四、加压碱浸法	442
§ 2 硫化矿的直接电解	448
一、阳极氧化的基本原理	449
二、硫化锌的电解氧化	452
三、杂质的阳极氧化	457
四、直接电解中出现的几个问题	463
五、离子交换的原理和应用	466
参考文献	475
附录一 有关常数	476
附录二 单质、化合物与水溶液中离子的热力学数据	478
附录三 标准电位及其温度系数	498
附录四 强电解质的活度系数 $\gamma_{\pm}$	507

第一章 概 论

§ 1 锌生产的变革和远景

我国锌矿资源非常丰富，已查明储量居世界前列^[1]。我国还是世界上很早产锌的国家之一，锌的生产远比西方为早，大约在1730年，关于锌的冶炼知识才开始从我国传播到英国，随后又继续传播到西欧其他一些国家。我国早期所产锌的质量达到了较高的水平，根据1745年从广州运往瑞典的一批锌锭的分析，含铁0.765%，含锑0.245%，含锌量已接近99%^[2]。

在炼锌方法上，自古以来一直走着火法高温还原的道路，湿法炼锌的兴起只不过是近百年来事。湿法炼锌第一个半工业性的试验开始于上世纪的九十年代(大致是1881年)；这和电解炼铝发明的年代非常相近，都是在直流电机问世以后。由于电解条件很复杂，最初的试验遭遇到不少挫折，又经过35年的试验研究，直到第一次世界大战中期，湿法电解炼锌才正式投入了工业生产。从那以后，湿法炼锌就大踏步地不断向前发展，不到半个世纪，产量就超过了火法炼锌。

半个世纪来，湿法炼锌的方法不断改进。最初，人们仅仅把重点停留在溶液的净化、电解条件的选择以及工艺设备的改良等几个方面。但是不久，人们的注意力很快就转移到浸出渣中金属的回收和伴生矿物的综合利用这两个方面来了。这是因为工业浸出渣的数量很大，约占焙砂重量的一半，其中的锌含量又很高，往往可达20%，怎样把这一部分锌加以回收就成为生产上的一个十分

重要的问题。围绕解决这个问题又产生了水、火两种方法。火法是用高温烟化；水法是用高温高酸溶出，而后使铁呈黄钾铁矾、针铁矿或赤铁矿沉淀。目前水法似乎已占了上风。

当前，湿法炼锌正在酝酿新的重大改革，以简化它自身的复杂流程。继硫化矿直接浸出法之后，又在进行硫化矿的直接电解试验。这个方法如果能够成功，就会根本改变湿法炼锌自 1881 年起将近一个世纪以来的整个生产面貌，成为湿法炼锌工业中的一个重大革命。

在这个重要的改革阶段，湿法炼锌还从其他领域中吸收了不少先进技术。例如，改用硅整流器来代替汞弧整流器，使直流电的转换率大为提高，运行也更为安全。另外，还采用了一些新的防腐材料、凝集剂和装备。在自动控制方面也有了很大的改进。

火法炼锌在半个多世纪中也经历了很大的变化，其发展可以分为两个不同阶段。五十年代以前的改变是：

小(土)竖罐——平罐——大竖罐

第二个竖罐尽管在产量、燃料的利用率以及过程的连续性等方面都比第一个竖罐(古老的)有了较大的进步，但在基本原理上却依然没有跳出古老的蒸馏炼锌的范畴。平罐和竖罐的致命缺点是采用间接加热方式，因而设备庞大、燃料利用率低、生产率不高。平罐劳动条件恶劣，难于自动化，而竖罐又需要消耗大量昂贵的碳化硅材料。

五十年代出现的密闭鼓风炉炼锌使火法炼锌获得了新的发展。鼓风炉——这个具有高生产率和高燃料利用率的冶金炉，一经出现在火法炼锌的舞台上，就显示出巨大的生命力。它能直接处理没有经过浮选分离的铅锌复合矿，在同一座炼炉中生产出两种不同的金属来。六十年代，密闭鼓风炉炼锌在世界上发展很快，许多国家纷纷建厂投产，运行情况颇为良好。

在先进技术的引入方面, 鼓风炉炼锌也做出了很大的成绩。例如, 在鼓风炉和焦炭预热器中已采用了钴⁶⁰(Co⁶⁰) γ 射线检测装置来探测料面, 同时对整个工艺流程建立了总控制信息处理系统, 使用一个巨大的电子计算机来监视整个生产过程。现代化的铅锌密闭鼓风炉所使用的自动化系统, 是目前有色金属企业中最先进最庞大的^[6]。

总之, 在跨入五十年代之后, 前景似乎非常暗淡的火法炼锌, 由于鼓风炉炼锌的出现, 又再度引起人们的重视并对湿法炼锌提出了新的挑战。

在原料的综合利用方面, 半个世纪来也有了很大的进展, 普遍地对原料中的锗、铟、镓、铊等稀散金属及贵金属进行了回收。湿法生产中所产生的高铁残渣也开始被用作高炉炼铁的原料。今天, 现代炼锌工厂的产品已经不再是单一的金属锌了, 且有铅、铜、镉、钴、锗、铟等金属以及硫酸、硫铵和铁矿砂等“副产品”。一般说来, 这些“副产品”的产值也是相当可观的。

关于能源的充分利用也受到很大注意, 除了节约燃料外, 还进行了余热利用。如新建工厂大多在沸腾炉的后面安上了余热锅炉, 利用沸腾焙烧放出的多余热量来生产蒸汽, 其中高压蒸汽用作动力; 而低压蒸汽则用于生活设施。

近二十年来, 人们还提出了一个新的研究课题, 即环境污染问题。为了严格地对工厂四周环境进行管理, 以防止污染, 已经采取了一系列有效的措施。例如, 硫酸的制造方法已由单接触式改为双接触式(二重接触式)^[3], 从而使排出废气中的二氧化硫和三氧化硫含量由千分之几下降到万分之几, 一般可以降低到 0.04% 以下。又如, 对于湿法炼锌工厂所排出的各种废水, 也采用了强大的离子交换装置来加以处理^[4]。有些工厂为了防止汞的污染, 还对焙烧烟气采取了专门的净化措施, 使废气含汞量降至 0.1~0.2 毫克/标准立方米, 所产硫酸含汞量降至 0.2~0.5PPM^[5]。

§ 2 锌生产中的物理化学问题

锌的火法生产已有悠久的历史,湿法生产也经历了近一个世纪,所积累起来的工业生产经验是极为丰富和可贵的,但生产过程的基本理论,相对来说,却长期地处于比较落后的状态。理论方面的发展水平,不仅远远不及钢铁冶金,甚至还落在铝、铜冶金的后面。在传统的冶炼方法中,有不少的生产现象得不到理论上的阐述,而在近三十年中所发展起来的新的冶炼领域里,需要解决的理论问题就更多了。由于理论远远落后于实践,因而严重地影响了锌工业生产的改进和发展。

锌冶金所牵涉的理论问题非常广泛,这是由于锌的工艺流程相当复杂而生产方法又多种多样的缘故。已经指出,在当前的锌生产中,湿法和火法都有其重要地位,并且,这两种方法本身还有许多分支,例如湿法仅仅在浸出渣的处理上就分为烟化、高温高酸溶出等好几种方法,而火法也可进一步分为平罐、竖罐、电炉、旋涡炉以及鼓风炉炼锌等多种方法。锌生产中的理论问题包括有:物质结构、热力学、动力学、胶体化学、电化学、电解质溶液理论、单相和多相催化反应、新相的析出、离子交换、电结晶过程等许多方面,这就是说,它们几乎包括了物理化学中的所有领域。

各种物质的一系列物理化学性质在很大程度上是由它们的内部结构所规定的,知道了它们的结构,就能推断出它们的物理化学性质。例如,知道了锌的原子结构,就能推断出它的易熔和易于气化的特性,并且还可以进一步说明为什么这种金属的机械加工要在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。又如,比较一下氧化锌、硅酸锌和铁酸锌这三种化合物的结构,就能说明为什么前两种可溶于稀酸中而最后一种则不溶,同时还能说明为什么在热而较浓的酸液中,铁酸锌也会溶解。还有,通过矿物结构的研究,我们就知道,在常

温下针铁矿是一种比氢氧化铁胶体更为稳定的矿物，因此只要选择适当的结晶条件，就能使针铁矿沉淀。

不论是低温还是高温反应、氧化或还原反应、溶出或置换反应、氢氧化物沉淀的析出或锌蒸气的冷凝反应以及电积和返溶反应等等，都可以应用热力学这个强有力的工具来进行分析和判断。例如，对锌精矿的焙烧来说，只要指定了温度和气流组成，我们就可以通过热力学计算确定焙烧最后的反应产物是什么。根据由热力学计算结果所给出的电位-pH图，我们就可以确定金属的电解、矿石的溶出和氢氧化物析出的适宜条件，还可以求出在指定酸度下各种金属离子在溶液中的平衡浓度。

热力学在鼓风炉炼锌上的应用是理论指导实际的一个最好的范例。利用鼓风炉炼锌的试验早在上一世纪的六十年代就已开始，即比第一个湿法电解厂的建立还早半个世纪。试验一个接一个地遭遇到挫折。到了本世纪的三十年代，冶金工作者对这个问题重新进行了热力学研究，结果发现，要想在炉缸中产出液态锌，就必须采用高温和高压手段，而这种条件在高炉中是难于实现的；于是人们认为应该集中突破含二氧化碳高、锌蒸气低的炉气中锌冷凝的问题，走从炉气中取得金属锌的道路。

在目前锌的湿法和火法生产中，强化冶炼是一个发展方向。由于过程进行的速度多半是由动力学而不是由热力学来决定的，因此对过程进行的机理以及速度的研究是非常重要的。例如，利用空气来氧化酸性溶液中的低铁离子时，热力学推动力是足够大的，但反应进行的速度却很小，可见动力学因素是过程进行速度的限制性环节。最近正在研究利用亚铜离子和活性炭作为催化剂来催化氧化过程，已经取得了一定的效果。又如，在高铁的水解产物中，我们可以肯定，稳定和较为稳定的固相将是针铁矿或晶形的三水氧化铁而不是胶体氢氧化铁，但在通常的水解条件下，我们却只能得到胶体，这也是由于动力学上的原因。另外，在低压和高压浸

出过程、电解过程以及旋涡炉炼锌过程中,存在的动力学问题也是不少的,有许多反应都是典型的一级反应。

在湿法炼锌领域里,我们会碰到很多种胶体,其中有亲水性的,也有憎水性的;有荷正电的,也有荷负电的;有较易凝集的,也有难于凝集的。胶体的产生,往往给液固分离作业带来很大的困难。但在某些情况下,也可以利用胶体的吸附性能来除去溶液中的某些杂质。这些胶体究竟是怎样产生的?它们的结构以及力学和电学性质怎样?如何加以破坏?哪些胶体可以发生共同沉淀作用?这些都是对于工业生产来说颇为重要的问题。

离子交换和有机萃取是近二十年来大力发展起来的一门新技术,它可以使各种杂质离子在液相状态时就除去,而毋需呈固相析出,从而可以大大地简化操作和缩短流程。离子交换技术已经开始应用于湿法炼锌厂的污水处理并正在溶液的净化、硫化矿的直接电解等方面进行新的试验。对湿法生产来说,这种新技术的引入,就象鼓风炉炼锌对火法的促进一样,将会带来很大的变化,前途未可限量。

以上我们所列举的,仅仅是其中的一部分,但已经可以看出物理化学对于炼锌生产的重要性。对工业生产来说,理论的重要性并不仅仅在于它能够说明现象,更重要的是,只有当我们从理论上了解了各个过程和各个工序的实质以后,我们才能更好地掌握和控制生产,更有效地解决或避免生产中的一些故障。此外,对于生产的强化、产品质量的提高,物理化学也能给我们提供解决问题的方法和方向。

对于新的冶炼方法的探讨、新流程的设计和科学研究来说,理论的重要性就更为突出。没有理论的指导,我们就将陷入盲目性而多走弯路,一个多世纪以来鼓风炉炼锌所经历的里程就是一个很好的证明。目前,锌工业生产已经提出了不少的新课题,如复杂矿的处理、浸出渣的综合利用、电解液的深度净化、钙镁结晶的消