

中国金属学会重有色金属冶金学术委员会

会议文集

第四卷

第一届全国冶炼理论学术会议

一九八二年十二月 厦门

第一届全国冶炼理论学术会议论文目录

前 言

一、高温冶金

- 冶金热力学计算的几个问题.....东北工学院 有色冶金系 车荫昌 (3)
- 硫化银硫酸化焙烧的热力学讨论.....株洲冶炼厂 周敬元 (6)
- Ag—Cu二元系相图的热力学计算
.....贵阳铝厂 田应甫 东北工学院 贺家齐 (10)
- 火法炼汞热力学研究.....贵阳市80号信箱 江开忠 (15)
- Me—S—O系 $\lg P_{O_2}$ — $1/T$ 图及其应用.....河北矿冶学院 周彦之 (20)
- 用碳酸盐转化法从废定影液中火法回收白银的物理化学问题
.....贵阳冶炼厂 杨光楝 (23)
- 金在离析过程中的行为初步探讨
.....安徽铜陵有色金属设计研究院 卢兆豪 程德佐 (27)
- Cu—Fe熔体氧化动力学的研究.....昆明工学院 杭家栋、冯干明、严传义、刘纯鹏 (30)
- 铜、镍硫化矿闪速熔炼氧化过程模拟研究
.....冶金部矿冶研究总院 贾龙光 王健军 杨涛 (33)
- 氧化铜矿还原焙烧氨浸时铜、砷的分布规律.....东北工学院 陈国友 肖碧君等 (37)
- 金堆城钼精矿氧化焙烧脱砷合适温度的选择.....东北工学院 张显鹏 (40)
- 低品位锡中矿高温还原氯化挥发工艺焙球还原固结的研究
.....昆明冶金研究所 亢树勋 左以专 杨刘祥 (44)
- 锑矿石及精矿的氧化挥发焙烧.....锡矿山矿务局 周维陶 (47)
- 铅精炼的理论和实践之一——火法初步精炼.....株洲冶炼厂 刘振亚 (50)
- 铅精炼的理论和实践之二——铅电解精炼.....株洲冶炼厂 刘振亚 (53)
- 粗金属真空蒸馏时杂质的分离.....昆明工学院 戴永年 (56)
- 从铋火法精炼的银铋渣中真空蒸馏脱铋机理探讨.....株洲冶炼厂 何贻柏 (61)
- 论黄杂铜精炼.....常洲冶炼厂 李龙山 (67)
- 钛合金阳极溶解过程的研究
.....中国科学院化工冶金研究所 卢维昌、徐永兰、刘平安 (71)
- 水晶石—氧化铝熔体的溶液类型问题.....东北工学院 沈时英 (74)
- 金川电炉渣中 Fe_3O_4 的含量及炉内隔膜层的组成特点
.....金川有色金属公司研究所 朱祖泽 (77)
- 高炉富稀土渣结晶过程中铈的行为
.....中国科学院化工冶金研究所 李道昭、刘嘉澍 (78)
- 论白银炼铜法.....白银矿冶研究所 谭湘庭 (80)
- 白银炼铜炉渣的性质与结构.....白银矿冶研究所 林景强 (82)

二. 湿法冶金

- 关于铜—氯离子—水系的平衡研究.....中南矿冶学院 冶金系 李皓月 (89)
- 氯盐浸出硫化铜矿的物理化学.....贵州工学院 冶金系 陈广绪 (92)
- Hg-Cl-H₂O系的电化平衡.....中南矿冶学院 钟竹前、梅尤贵 (95)
- HgS-Cl-H₂O系的电化平衡.....中南矿冶学院 钟竹前、梅尤贵 (98)
- 金矿浸出过程的热力学和动力学分析.....沈阳黄金专科学校 储建华 (102)
- 金矿氰化过程最佳PH.....沈阳黄金专科学校 储建华、余继燮、刘本忠 (105)
- 关于Ag-Cl⁻-H₂O系、Pb-Ag-Cl⁻-H₂O系的平衡研究
.....中南矿冶学院冶金系 王庆祥 (110)
- Ag-NH₃-H₂O系热力学分析.....中国科学院化工冶金研究所 岳良东、柯家骏 (112)
- 钛铁矿—水系电位—PH图.....冶金部长沙矿冶研究所 黄焯枢、贺万宇 (116)
- Eh—PH图在从含铀硫化物矿中提取铀的应用
.....核工业部北京第五研究所 陈志洪、黄昌海 夏德长、刘凤山、陈孝霞 (118)
- 硫化铂矿浸取过程热力学分析.....中国科学院化工冶金研究所 李希明 柯家骏 (122)
- 氯盐浸出多金属硫化精矿铜、锌溶解机理的探讨.....中南矿冶学院 钟启惠 (126)
- 在酸性含乙腈的硫酸铜水溶液中金属铜溶解动力学
.....中南矿冶学院 林世英、刘金龙 (128)
- 用酸性含乙腈的硫酸铜水溶液直接浸出含铜物料
.....中南矿冶学院 何福昉、林世英 刘金龙 张振健 李达凡 (132)
- 高砷铜精矿常压碱浸脱砷的动力学研究
.....中南矿冶学院 曹彦、李邦燊、刘偶英、戴学刚 (135)
- 辉钼矿氧化浸取动力学研究.....中国科学院化工冶金研究所 柯家骏 (139)
- 常压空气氧化再生三氯化铁
.....中南矿冶学院 刘醒泉、任禹九、方思诚、滕明璐、易申翰、吴亦瑞 (142)
- 离析铜矿的高压氨浸.....东北工学院 有色系 白溧水、虞和、肖碧君 (145)
- 轻重铂系元素的化学性质与原子结构的关系.....昆明贵金属研究所 陈景 (147)
- 反应活化能计算初步探讨——一种简便的反应活化能计算方法
.....中国科学院化工冶金研究所 施惠娟 (148)
- 一价铜溶液电积铜的物理化学.....贵州工学院冶金系 李琴琴、樊远鉴 (152)
- 无电源电解提铜.....中南矿冶学院 李邦燊、曹彦、刘偶英、王立川 (155)
- 铜阳极钝化机理及其影响因素.....上海工业大学 陈世瑄、胡希安、周邦娜、余仲兴 (158)
- 镍电解液净化—以氯除钴体系的稳定电位的物理化学探讨
.....中南矿冶学院 张平民、李玉英、何清鉴 (161)
- 电解镍时杂质铜、锌的电化学行为.....中南矿冶学院化学系 赵瑞荣 (163)
- 金川金属化高冰镍常压选择性浸出的电化学研究
.....冶全部北京矿冶研究总院 张秀玲 (166)
- 方铅矿在氯化物溶液中的阳极溶解行为
.....中国科学院化工冶金研究所 内蒙古大学化学系 龚乾、薛惠清 (169)

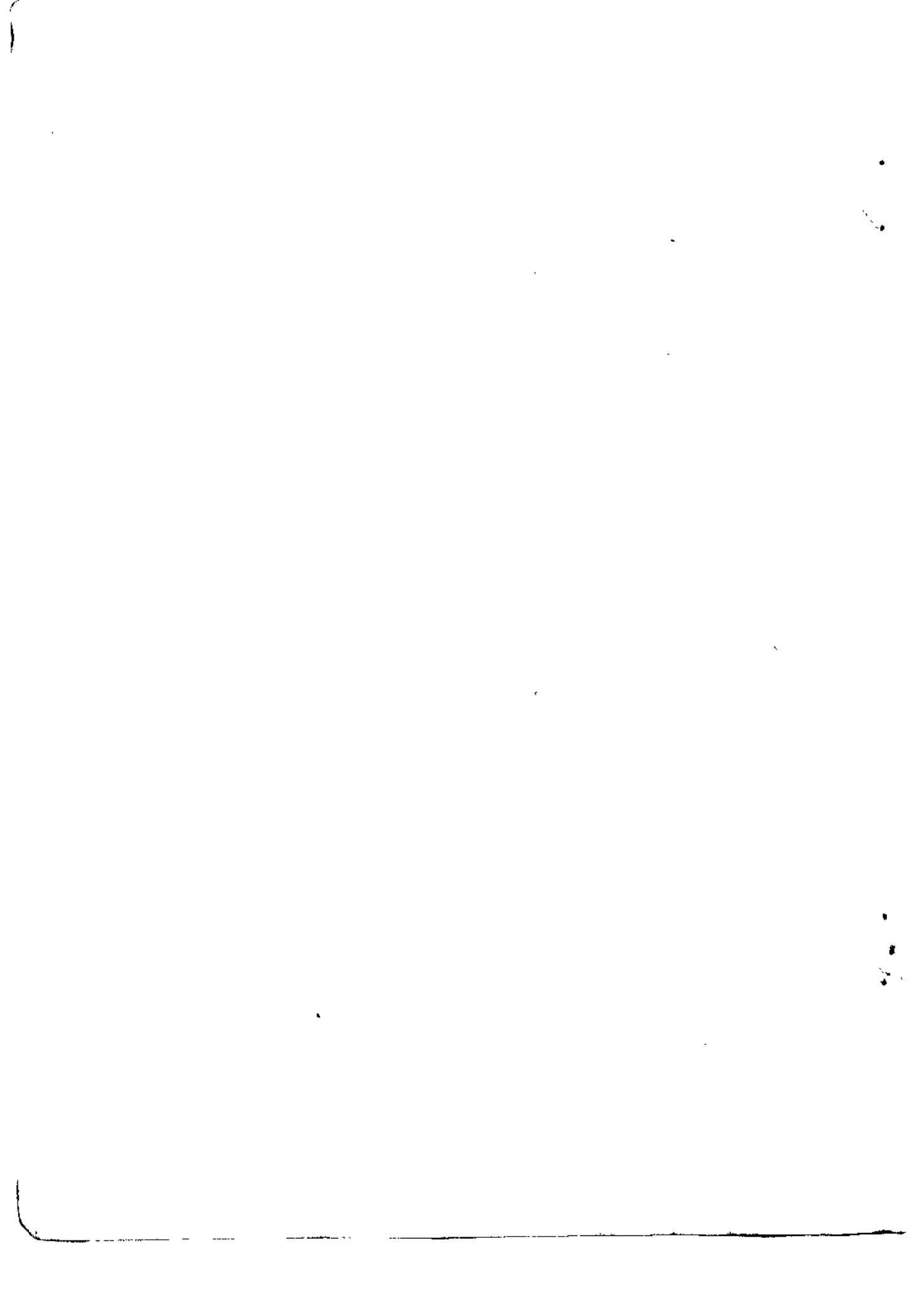
- 高铈杂铅阳极电解精炼中的添加剂.....上海工业大学 周邦娜、余仲兴、陈世瑄 (171)
- 铈电沉积添加剂的研究.....中南矿冶学院 舒余德 (174)
- 电解液组成对铈电积过程的影响.....锡矿山矿务局 肖永福 (176)
- 电流密度对阴极铈沉积物质量的影响.....中南矿冶学院 化学系 樊竹青 (179)
- 关于反向铈粉净化除 Co^{2+} 的影响因素及铈反溶机理探讨.....株洲冶炼厂 沈国年 (182)
- 银铜合金分离和提纯.....上海 614 厂 朱荣兴 (184)
- 钴镍萃取机理研究概况和萃取剂分子设计探讨
.....中山大学 化学系 计亮平、杨学强、黄锦江 (188)
- 应用肟类萃取剂 N_{530} 萃取分离钴(II)镍(II)的研究
.....中南矿冶学院 化学系 王开毅、舒万银、陈玉兰 (191)
- 应用肟类萃取剂 N_{530} 萃取分离钴(III)和镍(II)的研究
.....中南矿冶学院 化学系 舒万银、王开毅、陈玉兰 (195)
- 钴萃取研究VI—— α -亚硝基 β -萘酚萃取钴
.....中国科学院化工冶金研究所 朱屯、黄淑兰、焦大明、裴春林 (197)
- α -氯代环烷酸对钴镍萃取性能的初步研究
.....中南矿冶学院 化学系 许俊黄、邢明、易健民 (199)
- 二-(2-乙基己基)二硫代磷酸(D2EHPDTA)萃取一价铈的研究
.....辽宁大学 化学系 宋玉林、田润齐 (203)
- 二-(2-乙基己基)二硫代磷酸的合成和萃取铈(III)的研究
.....辽宁大学 化学系 薛月倩、宋玉林 (207)
- P_{204} -TBP萃取分离钒-钛的研究.....四川冶金研究所 李启发 周礼贞 (212)
- 氯盐浸出液净化过程的物理化学.....贵州工学院 冶金系 吴惠珍、蒋玉茹 (213)
- 金属溶剂萃取的热力学研究(VII)——应用改进的Scatchard-Hildebrand模型计算
 N_{510} - CuCl_2 萃取体系活度系数予测平衡分配系数
.....清华大学化学化工系 滕藤、李以圭、韩锦文 (216)
- 萃取速度与界面特性参数关系的探讨.....冶金部有色金属研究总院 郁强
清华大学 滕藤 於静芬 (221)
- 从氯化物溶液中活性炭吸附金特性的研究.....辽宁冶金研究所 张文阁、杨小霞 (224)
- 硫化物-活性炭吸附金的机理 冶金部贵金属研究所 郇永根、李关芳、胡建平、赵家巧 (228)
- 论述树脂矿浆法和炭浆法与常规氯化法提金的比较.....长春黄金研究所 刘铭禹 (234)
- 506硫脲盐阴离子交换树脂的合成及其螯合性能
.....核工业部北京第五研究所 王克俭、董玉荣 (238)
- 550螯合树脂及吸附性能的工艺研究
.....北京第五研究所 刘凤山、王克俭、黄昌海、吴柏华、陈志洪、陈寿霞 (241)
- 阴离子交换树脂吸附钒的机理
.....成都科技大学 金材系 游贤贵、周惠南、李贵云 (245)
- 离子交换法回收铵盐沉钒废液中的钒钼
.....成都科技大学 化学系 符迈群、陈鉴、何晋秋、黄浹利 (248)
- 六聚钒酸铵的溶解性.....成都科技大学 化学系 李国良、李家莉、陈鉴 (251)

三. 冶金数学模型及过程分析

关于炉渣含铜量与渣成分关系数学模型的研究·(I)

-西安冶金建筑学院 彭济时、刘贵荣、杨启平 (256)
- 金川电炉渣含镍统计分析.....中南矿冶学院 黄克雄、李晶 (260)
- M-气体 (X_2, Y_2) 体系逸度图关系式.....河北师范大学 张索林 (263)
- 冶金反应热力学函数的电算数模及其程序设计.....中南矿冶学院 张传福 (265)
- 电位E-PH图的热力学分析与计算机绘制
中国科学院化工冶金所 中国科技情报所.....王乐嫻、许志宏、李大年 (265)
- 有色冶炼新工艺的数学模拟放大法.....南昌有色冶金设计研究院 夏玄若 (269)
- 论重金属冶炼工艺流程的结构.....沈阳冶炼厂 王文绍 (271)
- 烟化过程的废渣含锡最佳值.....云南锡业公司 邓朝伟 (272)
- 逆流萃取数学模型的计算机研究—— P_{607} -铈-铈-硝酸体系
.....中国科学院化工冶金所 周家驹、许志宏 (276)
- N_{603} 萃取分离铈数学模拟.....辽宁大学 穆光杰、张桂香 (281)

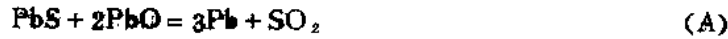
一、高温冶金



冶金热力学计算的几个问题

车 荫 昌
(东北工学院)

有许多冶金反应，虽然可以给出其反应式和 ΔG° ，但由于该反应的平衡并不存在，利用 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 算出的“平衡”常数却是没有意义的。例如，火法炼铅的基本反应：



其平衡并不存在^[1]。然而，近几年出版的书^[2,3]中，却认为有平衡，并给出其平衡压力 P_{SO_2} ^[2]。

本文讨论如何判断一个反应有无平衡存在以及热力学计算中遇到这类反应时应注意的有关问题。

(一) 如何判断反应有无平衡存在?

若参与反应的各物质(包括产物)中，有任意两个不能平衡共存，则此反应就不能平衡。物质之间能否平衡共存，可以由有关相图或稳定区域图得知。例如，由1100K时Pb—S—O系的稳定区域图(见图1^[1])可知，PbS和PbO的稳定区并不相邻，故PbS与PbO不能平衡共存。

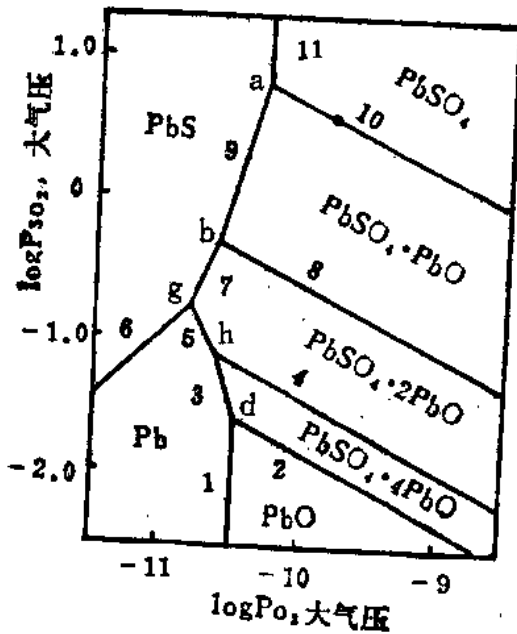
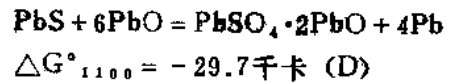
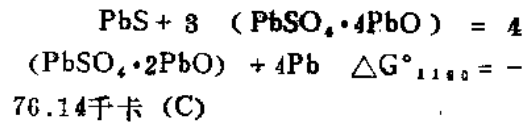
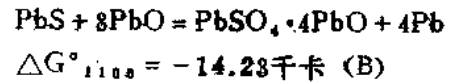


图1. Pb—S—O系稳定区域图

PbS、 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ 和Pb。一直进行到PbO消耗完。最后得到的 $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ 、Pb和剩余的PbS是可以平衡共存的(参见图1)。

在缺乏相图或稳定区域图时，可以从热力学计算有关的凝聚物质之间反应的 ΔG° 来判断。如要判断PbS与PbO能否平衡共存，可以由热力学数据^[6]算出下列三个反应的 ΔG° ：



反应(D)是反应(B)和(C)的总结。这三个反应的 ΔG° 均为负值，说明PbS与PbO不能平衡共存。如果将PbS和PbO按(A)式的摩尔比(1:2)混合后加热到1100K，就会按(D)式反应生成

无论从稳定区域图或热力学计算都表明，PbS与PbO不能共存。所以反应(A)的平衡是不存在的，当然更谈不上有平衡压力 P_{SO_2} 了。

(二) 关于线性组合

热力学计算中，常将几个已知 ΔG 的反应互相加减，作线性组合后，得出另一个反应的 ΔG 。在线性组合时，各反应中相同的物质如果状态相同（包括分压或浓度相同）就可互相消去。例如，Pb—S—O系（见图1）中，下列两个反应的平衡都是存在的：



图1中，2、3两条直线就代表此二反应平衡气相中 P_{SO_2} 和 P_{O_2} 的关系。此二直线的交点d处对应的 P_{SO_2} 和 P_{O_2} 值，就代表这两个反应同时平衡时的气相组成。将(2)、(3)两个反应进行线性组合： $[6 \times (2) + (3)] \times \frac{1}{6}$ ，可得到d点处对应的平衡是：



同样，亦可得出g，h两点处对应的平衡是：



如果将(d)，(g)，(h)三个平衡反应作线性组合 $[3 \times (g) - (h) - 2 \times (d)] \times \frac{1}{6}$ 后，似乎可得到下列平衡：



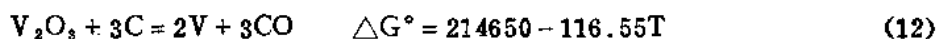
然而，这是错误的。因为(d)、(g)、(h)这三个反应在1100K时的平衡压力 P_{SO_2} 是各不相同的。在上述线性组合时把它们视为相同而互相消去，这显然是不行的。可见，在作线性组合时，同是一个物质，如果分压不同而将它们互相消去，就会导致由平衡反应经过线性组合而得到另一个不平衡反应的错误结论。

但要注意：上述原则并不妨碍我们利用(d)，(g)，(h)这三个反应的标准自由焓变化 ΔG° ，经过线性组合 $[3 \times (g) - (h) - 2 \times (d)] \times \frac{1}{6}$ 后而求得反应(A)的标准自由焓变化为： $\Delta G_A^\circ = [3\Delta G_g^\circ - \Delta G_h^\circ - 2\Delta G_d^\circ] \times \frac{1}{6}$ ，因为在计算 ΔG_A° 时，(d)，(h)，(g)这三个反应中的 P_{SO_2} 都是1大气压（处于标准态），线性组合时是可以互相消去的。所以，这里 ΔG_A° 的计算是对的。

由此例可见：(d)，(g)，(h)三个反应都有平衡，由 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 计算其平衡压力 P_{SO_2} 是对的。将这三个反应在标准态时作线性组合后求出反应(A)的 ΔG_A° 也是正确的。但由于PbS与PbO不能平衡共存，用 ΔG_A° 去计算反应(A)的“平衡”压力 P_{SO_2} 就不行了。

(三) 关于最低还原温度

Поляков^[4]曾给出下列反应的“平衡”压力 P_{CO} ：



$$K = P_{\text{CO}}^3 \quad \log P_{\text{CO}} = \frac{1}{3} \log K = -\frac{15640}{T} + 8.50 \quad (13)$$

他还根据 $P_{\text{CO}} = 1$ 大气压（即 $\Delta G^\circ = 0$ 时）而得出此反应的最低还原温度约为1550℃。有的教

科书^[6]也引用了这个观点。然而，由热力学数据^[9]可算出：

$$V + C = VC \quad \Delta G^\circ = -25110 + 2.61T$$

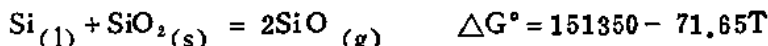
在所考虑的温度范围内， ΔG° 总是负值，说明钒与碳不能平衡共存。因而，反应(12)的平衡实际上并不存在，按(13)式算出的平衡压力 P_{CO} 也是不成立的。从而，用这个“平衡”压力是否超过1大气压来判定反应(12)在标准态下能否自发进行，也是不妥的。

一般书上^[7]常命还原反应的 $\Delta G^\circ = 0$ ，解出温度 T 作为最低还原温度。这里命 $\Delta G^\circ = 0$ 时，也应该要求该反应在标准态下是否有平衡存在为前提。否则，象反应(12)那样，在温度约为1550℃时，虽然 $\Delta G^\circ = 0$ ，但这是介稳平衡而非真正的化学平衡，“最低”还原温度的概念也就不严密了。

(四) 关于逐级转变原则

众所周知， Fe_3O_4 在571℃以上的分解反应写成： $Fe_3O_4 = 3FeO + \frac{1}{2}O_2$ ，而不写成 $Fe_3O_4 = 3Fe + O_2$ ，这是因为反应 $Fe + Fe_3O_4 = 4FeO$ 的 $\Delta G^\circ (= 12600 - 14.94T)$ 在571℃以上变为负值，表明 Fe 与 Fe_3O_4 不能平衡共存而会自发转变为 FeO 。可见，571℃以上， $Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 这个逐级转变原则，也是以分解反应能否有平衡存在为根据的。

值得注意的是：若低价氧化物是气体（如 CO ， SiO ），其分压是可变的。若不指定其分压大小，则其稳定存在的温度界限就不能确定。例如，由Kubaschewski和Chart^[8]的实验数据可以算出下列反应的 ΔG° 为：



在1800和1900K时的平衡压力 P_{SiO} 分别为0.0438和0.133大气压。由相律， $Si_{(l)}$ ， $SiO_2(s)$ ， $SiO_{(g)}$ 这个体系的自由度比 $Fe_{(s)}$ ， $Fe_3O_4(s)$ ， $FeO(s)$ 体系的自由度多一个。所以，要指出 $SiO_{(g)}$ 稳定存在的温度界限，必须同时规定其压力。

在高温下， $SiO_2(s)$ ， $Si_{(l)}$ ， $SiO_{(g)}$ 和 O_2 这四个物质可以平衡共存。 SiO_2 分解反应的产物既可以写成 $Si_{(l)} + O_2$ ，亦可写成 $SiO_{(g)} + \frac{1}{2}O_2$ 。只是温度变化时， P_{SiO} 亦随之而变。在此，逐级转变原则就不确切了。

有的书^{[9][10]}上认为： SiO_2 在1500℃以上按 $SiO_2 \rightarrow SiO \rightarrow Si$ 的顺序分解，在1500℃以下按 $SiO_2 \rightarrow Si$ 的顺序分解。这未必妥当，有待商榷。

由以上诸例可以看到，在应用热力学来分析实际问题和应用线性组合作热力学计算时，尤其是在应用 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 来计算平衡常数时，要注意所考虑的反应能否有稳定的平衡存在。在检查参与反应各物质（包括产物）之间能否平衡共存时，利用有关相图，稳定区域（或优势区域）图是比较直观而方便的。此外，还可利用有关的凝聚物质之间反应的热力学数据来判断这些物质能否平衡共存。

参 考 文 献

1. H. H. Kellogg and S. K. Basu, Trans. AIME, 218, P. 70, 1960
2. 东北工学院有色重金属冶炼教研室编:《铅冶金》,冶金工业出版社, P. 273(1976)
3. 赵天从主编:《重金属冶金学》下册,冶金工业出版社, P. 112—114 (1981)
4. А. Ю. Поляков, 《Вакуумная металлургия》, Москва, P. 29 (1962)
5. 曲英主编:《炼钢学原理》,冶金工业出版社, P. 236 (1980)
6. I. Barin and O. Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances. Springer—Verlag (1973)
7. 魏寿昆:《冶金过程热力学》,上海科学技术出版社, P. 12 (1980)
8. O. Kubaschewski and T. G. Chart, J. Chem. Thermodynamics, 1974, №5, P. 467
9. С. Т. Ростовцев, 《冶金过程理论》(中译本),冶金工业出版社, P. 128 (1959)
10. 董若琛:《冶金原理》,机械工业出版社, P. 56 (1980)

硫化银硫酸化焙烧的热力学讨论

周 敬 元

(株洲冶炼厂)

我厂湿法炼锌过程中,伴生于硫化锌精矿中的硫化银,由于在沸腾焙烧过程中银仍以硫化银存在于焙砂中,在尔后的浸出过程中,它残留在浸出渣中而损失了。

最近几年,我厂采用浸出渣浮选富集的方法,使残留在浸出渣中的硫化银被浮选捕集在浮选精矿中,产出含银1%左右及含硫化物硫26%左右的硫化银精矿,其中硫化银占总银量的95%以上^[1]。对于这种精矿,拟用硫酸化焙烧,使硫化银转变为可溶的硫酸银,然后用稀硫酸浸出,使银进入溶液,进而置换产出金属银。为了讨论硫化银硫酸化焙烧的可能性及技术条件,我们从热力学角度进行讨论,以指导试验的进行。

一、硫化银硫酸化焙烧的热力学分析

在硫化银焙烧时,硫酸银的形成一般按下列两类反应进行:

第一类,在硫酸银的分解温度以下,硫化银很容易直接氧化成硫酸银:



第二类:



对于第一类不可逆反应过程,我们不打算再作讨论。为了在焙烧过程中,最大限度地使

硫化银转变为硫酸银，将主要讨论第二类反应。

反应(1)实际是不可逆的，反应(3)在给定温度下，硫酸银的生成条件为 $p_{SO_2} > P_{SO_3}$ 。(试中 p_{SO_2} 为给定温度下三氧化硫的分压， P_{SO_3} 为同一温度下硫酸银的离解压。)每一种给定金属的硫酸盐对每一温度而言具有一定的三氧化硫离解压 (P_{SO_3})，反应(3)的平衡常数为： $K_T = \frac{1}{P_{SO_3}}$

为了便于计算平衡常数，我们应用反应的自由焓函数来进行近似的计算：[2][3]

反应在同一温度的热效应和熵变按下式计算， $\Delta Z_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (4)$

定义 $\Delta \left(-\frac{Z_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} \right)$ 为反应的自由焓函数，以 $\Delta \phi_T$ 表示， T_0 表示参考温度，当取 $T_0 =$

298K时，则 $\Delta \phi_T = \Delta \left(-\frac{Z_T^\circ - H_{298}^\circ}{T} \right)$

所以 $\Delta Z_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ - T\Delta \phi_T \dots\dots\dots (5)$

(5)式就是应用反应自由焓函数法求算化学平衡的方程式。

对于参与化学反应的任何物质而言的自由焓函数定义式为 $\phi_T = -\frac{Z_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T}$ ，任何一个冶金反应，(5)式中的 $\Delta \phi_T$ 值决定于下：

$\Delta \phi_T = \Sigma$ 生成物自由焓函数 - Σ 反应物自由焓函数。

求算出了 ΔZ_T° 值，便可按 $\Delta Z_T^\circ = -RT \ln K_T$ 进一步求算出平衡常数 K_T 值。

需要说明的是，由于反应的自由焓函数法是由经典方程导出，在推导过程中没有做近似的假设，所以应用(5)式来计算化学平衡与经典的计算方法应该是一致的，而且它比经典计算方法简单。虽然它与准确的计算方法得出的结果比较，有一定误差，但是对于化学反应中仅作一般的判断反应推动力的大小是有其方便之处的。

下表就是应用方程(5)来计算反应 $Ag_2O + SO_3 \rightleftharpoons Ag_2SO_4$ 的 ΔZ_T° ， K_T 及 P_{SO_3} 值：

表 1、反应 $Ag_2O + SO_3 \rightleftharpoons Ag_2SO_4$ 的 ΔZ_T° ， K_T 及 P_{SO_3} 计算值

K°	873	923	973	1013	1073	1148
$-\Delta Z_T^\circ$ (卡/克分子)	38092.923	36334.213	34575.503	33168.535	31058.298	28420.018
K_T	3.14×10^9	4.003×10^8	5.826×10^7	1.417×10^7	2.114×10^6	2.564×10^5
P_{SO_3} (mmHg柱)	2.215×10^{-7}	1.898×10^{-6}	1.304×10^{-5}	5.363×10^{-5}	3.595×10^{-4}	2.964×10^{-3}

对于反应 $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ 的平衡已经过详细的研究[4]，其结果见表2：

从表2的研究结果表明，随着温度升高，三氧化硫浓度降低。而从表1的计算结果表明，随温度升高，硫酸银的离解压增大。欲使反应向生成硫酸银的方向进行，必须有较大的三氧化硫分压，因而焙烧温度不宜选择太高。

例如我厂42M²沸腾炉焙烧硫化锌精矿，焙烧温度一般为875℃，测定炉气中三氧化硫的分压列于表3。由于焙烧温度较高，炉内三氧化硫分压小于该温度下硫酸银的离解压(见表1)，因此伴生在锌精矿中的硫化银不可能转变为硫酸银，在焙砂浸出时，银仍残留在浸出

表 2 反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 的平衡常数及气体的平衡成份

温 度		平 衡 常 数		当 $P = 1\text{atm}$ 时气体的平衡成份 (% 体积)		
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	$\lg K_P$	K_P	SO_2	O_2	SO_3
528	801	1.97	92.72	11.4	5.7	82.9
627	900	1.39	24.60	25.2	14.7	59.9
727	1000	0.54	3.84	42.4	21.2	36.4
882	1105	-0.40	0.40	54.6	27.3	18.1

表 3 42M² 沸腾炉焙烧硫化锌精矿时烟气中 SO_3 分压

测定时间	80年10月17日		10月18日		10月19日	
	早 班	中 班	早 班	中 班	早 班	中 班
P_{SO_3} (mmHg柱)	2.067×10^{-3}	2.067×10^{-3}	2.424×10^{-3}	1.725×10^{-3}	2.76×10^{-3}	2.158×10^{-3}

渣中。用浮选法能使浸出残渣中的硫化银和金属银被浮选捕集到银精矿中就是最好的证明。

但温度也不能太低，因为温度太低将可能影响反应速度。因此，为使硫化银在焙烧时转变为硫酸银，从热力学计算结果看，最好选择在650~800℃为宜，并需控制好鼓风量，使炉内气氛满足硫化银硫酸化的要求。

为了进一步证实热力学计算结果是否正确，我们采用试验予以验证。

二、硫酸化焙烧试验

试验先是在马弗炉内进行的，每炉处理物料150—200克，焙烧2—2.5小时，每30分钟翻动一次炉料。我们测定了740℃下焙烧时炉内三氧化硫的分压为 $1.87 \times 10^{-3} \sim 1.908 \times 10^{-3}$ 毫米汞柱，大于该温度下硫酸银的高解压，硫酸银是可能稳定存在的，我们将所产焙砂进行物相分析，其中85.01%的银为硫酸银。我们还将600~800℃下焙烧的焙砂进行物相分析，结果见表4。

表 4 不同焙烧温度下所产焙砂中银的物相分布 (以金属计%)

温度(℃)	600	650	700	740	800
物相组成					
Ag_2SO_4	67.74	85.54	86.85	85.01	89.39
Ag_2O	7.74	4.58	4.34	7.27	3.64
Ag_2S	21.29	10.12	8.81	7.72	5.30

在取得上述试验数据的基础上，将试验扩大到 $\varnothing 500 \times 10000$ 毫米的外热式迴转窑内进行，焙烧温度为680~760℃，窑转速为0.5转/分钟，计算理论空气量 $Q_{\text{理}} = 1.212$ 升/克精矿，

取空气过剩系数 $\alpha=1.5$ ，每小时进料量为40公斤，炉内气体中三氧化硫分压连续测定5个班，列于表5^[5]：

表5 迴转窑焙烧硫化银的炉内三氧化硫分压 (mmHg 柱)

班次	1	2	3	4	5
测定次数					
1	0.858×10^{-3}	0.79×10^{-3}	1.208×10^{-3}	0.91×10^{-3}	1.975×10^{-3}
2	0.889×10^{-3}	0.654×10^{-3}	1.07×10^{-3}	1.713×10^{-3}	2.13×10^{-3}
3	1.862×10^{-3}		1.43×10^{-3}	1.227×10^{-3}	1.705×10^{-3}
4	1.186×10^{-3}		1.673×10^{-3}	1.601×10^{-3}	1.786×10^{-3}
平均	1.1988×10^{-3}	0.722×10^{-3}	1.345×10^{-3}	1.363×10^{-3}	1.899×10^{-3}

同时将各班所产焙砂取混合样进行物相分析，结果见表6：

表6 迴转窑焙烧硫化银所产焙砂中银的物相组成 (以金属计%)

	Ag_2SO_4	Ag_2O	Ag^0	$AgCl$	Ag_2S
1*混合焙砂	85.62	7.11	2.70	1.47	3.09
2*混合焙砂	85.78	6.76	2.97	1.38	3.06

从表5及表6的结果表明，在此焙烧条件下，炉内三氧化硫的分压大于该温度范围内硫酸银的离解压（见表1），反应向生成硫酸银的方向进行，焙砂中银的物相组成证实了热力学计算结果与实际过程相符合。

三、结语

从热力学计算和试验结果表明，欲使硫化银在焙烧过程中最大限度地转变为可溶的硫酸银，其焙烧温度最好选择在650~800℃，在此温度下，只要原料中有适量的硫，（如果不够，可拌一定量的浓硫酸），并向炉内鼓入适量的空气，炉内气氛是完全能满足硫化银硫酸化焙烧的要求的。这一研究结果，不但对从有色金属矿石中综合回收其中伴生的硫化银有实际效果，而且对于从富银的硫化矿中直接提炼银也有实用价值。

参 考 文 献

- [1] 从湿法炼锌浸出渣中回收银，第一部分浮选富集银，株洲冶炼厂，1981年
- [2] 物理化学，陈新民、李世丰编著，1964年
- [3] 实用无机物热力学数据手册，叶大伦编著，1979年
- [4] 有色冶金原理讲义，中南矿冶学院，1965年
- [5] 从湿法炼锌浸出渣中回收银，第三部分 银精矿的处理，株洲冶炼厂，1981年

Ag—Cu二元系相图的热力学计算

田应甫
(贵阳铝厂)

贺家齐
(东北工学院)

前 言

Ag—Cu二元系相图，经过人们大量实验研究，早已绘出。然而，迄今还未见有人利用热力学计算制出，为了探讨相平衡的计算理论，以正规溶液模型为理论基础，从晶体结构的基本理论出发，尝试用元素的微观参数来确定该系在液态与固态下的相互作用参数，最后利用混合自由能与组成的关系，计算了该系平衡相图，所得结果与实测相图良好吻合。

一. 二元正规溶液的热平衡计算

对二元正规溶液模型，人们已导出混合自由能与组成的关系式，即以固态为标准态时，其固相与液相方程为：^[1]

$$\Delta G_{(S)}^M = C_s X_1(1 - X_1) + RT[X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln(1 - X_1)] \quad (1)$$

$$\Delta G_{(L)}^M = \Delta H_{f1}(1 - T/T_{f1})X_1 + \Delta H_{f2}(1 - T - T/T_{f2})(1 - X_1) + C_L X_1(1 - X_1) \\ + RT(X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln(1 - X_1)) \quad (2)$$

式中 C_s 、 C_L 为液、固相的相互作用参数，对于二元正规溶液，是只与物系性质有关而与温度无关的常数； x 为组分的克分子分数； T_f 为纯组元的熔点； ΔH_f 为纯组分的熔化热； $\Delta H_f(1 - T/T_f)x$ 为组元在不同温度下相转变时的熔化自由能变化； $CX_1(1 - X_1)$ 为相的过剩自由焓。对于过剩自由焓，由于常数 C 难于确定，从而给计算带来困难，许多研究者根据不同要求采取不同途径，但多数是借助于实验确定^[2]、^[3]。

二、对相互作用参数的处理

对于过剩自由焓，可以写成^[4]：

$$\Delta H^M = G^E = CX_1(1 - X_1) = RT\alpha X_1(1 - X_1) \quad (3)$$

式中 α 为与指定二组分物系性质有关、与温度无关的常数，仍叫相互作用参数。在此，先暂时避开 C 而对 α 进行讨论。

对Ag—Cu二元系，固态下形成置换固溶体。从晶体结构学^[5]可知，置换固溶体的溶解度主要取决于组元的晶体结构、原子尺寸、化学亲和力和电子浓度四个因素。晶体结构相同，是形成连续固溶体的必要条件，其余三因素越相似，形成连续固溶体或具有较大溶解度的趋势越大。相反，当这些因素相差越大，溶质溶入溶剂后，将引起溶剂晶格产生畸变，同

时引起体系自由能增加。晶格畸变达到一定程度后，溶剂晶格便彻底解体，该点叫最大溶解度。继续加入溶质后，便形成以溶质为基的另一类型置换固溶体。由此说明，当组元间的微观性质完全相同时，便形成理想溶液，否则随组元间微观性质差异增大，溶液偏离理想状态的程度也增大，从而引起体系过剩自由能增加。因此，我们认为相互作用参数 α 应是组元间微观性质差异的函数。

对于液态，假定服从“随机密堆模型”^[6]，即金属在液态时处于随机紧密排列，不保持任何有序结构，从而在液态下，原子尺寸及晶体结构的影响可以忽略，其 α_L 只与电负性及电子浓度有关。为此，可写出正规溶液固、液相的相互作用参数 α ：

$$\alpha_s = \frac{|V_1 - V_2|}{V_{\text{剂}}} + Z_{\text{质}} |\Phi_1^c - \Phi_2^c| + |(Z/r_z)_1 - (Z/r_z)_2| + \frac{|\Delta H_{f1} - \Delta H_{f2}|}{\Delta H_{f\text{剂}}} \quad (4)$$

$$\alpha_L = |\Phi_1^c - \Phi_2^c| + |(Z/r_z)_1 - (Z/r_z)_2| \quad (5)$$

式中 V 为原子体积； $Z_{\text{质}}$ 为溶质晶体的原子配位数； (z/r_z) 为荷—径比； Φ^c 为果迪(Gordy)电负性^[7]。在金属中，原子的价电子以内的部分，称为原子实，果迪电负性是反映原子实对电子的吸引力，故此处取果迪电负性。

对于正规溶液，不仅 α 与温度无关，而且 C 也与温度无关。从式(3)可知， $C = RT\alpha$ ，温度 T 只能是一个适当的定值。经过多次验证，我们认为对固态， T 取溶剂的熔点温度，对液态， T 取低熔点组分的熔点温度较为适宜。

三、计算结果

Ag、Cu的原子参数^[8]列入表1：

Ag、Cu 的原子参数值

表 1

原子参数 元素	r (Å)	Φ^c	Z/r_z	ΔH_f (卡)	T_f (°k)	$Z_{\text{质}}$	V_{a}^{a}
Ag	1.44	0.91	0.79	2700	1233.3	12	12.5
Cu	1.26	0.96	2.04	3110	1356	12	8.38

代入式(4)、(5)，算得以Ag为溶剂 α 固溶体的 $\alpha_{s1} = 2.332$ ；以Cu为溶剂的 β 固溶体的 $\alpha_{s2} = 2.4745$ ；液态 $\alpha_L = 1.30$ ，将各 α 值代入(3)，最后代入(1)、(2)两式算出液、固相各种温度下的自由能值，再用作图法作出Ag—Cu系平衡图，计算结果见表2、3、4及图1、2。

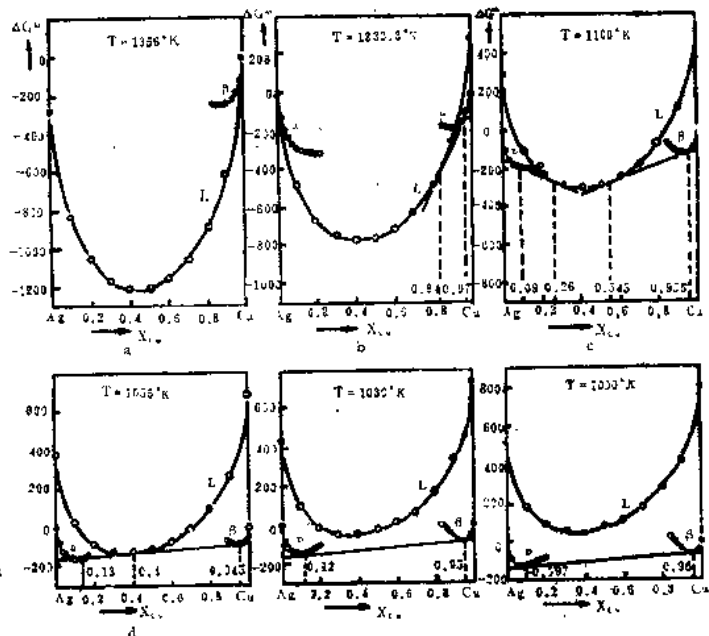


图1 各种温度下液、固相 ΔG^M —X曲线

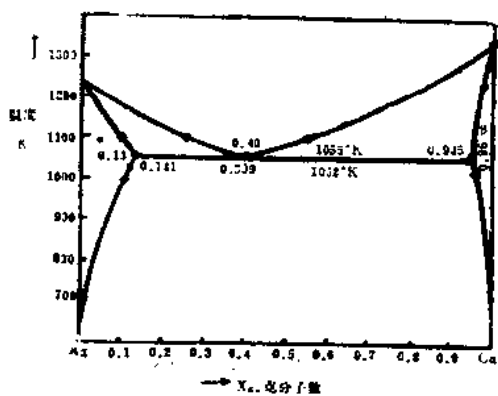


图2 计算的Ag—Cu相图与实测的相图的比较

· · · · · 计算的相图
 —— Haasen(1968)实测(9)图