

现代有色金属冶金科学技术丛书

# 碱介质 湿法冶金技术

赵由才 张承龙 蒋家超 编著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

主要内容

现代有色金属  
冶金科学技术丛书

# 碱介质湿法冶金技术

赵由才 张承龙 蒋家超 编著

编委(按姓氏笔画为序)

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

冶金部冶金研究所

北京

冶金工业出版社

2009

## 内 容 提 要

全书共分7章,在对碱介质湿法冶金技术概念和发展作了必要介绍的基础上,阐述了碱介质湿法冶金技术中浸取、净化及金属提取等过程的基本原理、工艺和相关技术问题,比较说明了碱介质湿法冶金技术的优势所在;然后系统地介绍了碱介质湿法冶金技术在锌、铅、铝、钨等金属冶金中的应用;最后对湿法冶金生产的工艺设计、设备选择、生产管理及生产过程中的环境保护、污染治理问题作了介绍。

本书适合有色金属行业的工程技术人员阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

碱介质湿法冶金技术/赵由才等编著. —北京:冶金工业出版社, 2009. 4

(现代有色金属冶金科学技术丛书)

ISBN 978-7-5024-4822-6

I. 碱… II. 赵… III. 湿法冶金 IV. TF111.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 029447 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4822-6

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 4 月第 1 版, 2009 年 4 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 13.5 印张; 324 千字; 204 页; 1-3000 册

38.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 前 言

随着我国经济规模的发展,市场对有色金属材料的需求量日益增大,进入 21 世纪以来,我国有色金属的年产量已居于世界第一位,仅近 10 年来,我国有色金属的产量和消费量就连续翻了两番。在有色金属生产和使用大发展的同时,也带来了前所未有的资源和环境问题:一方面,由于我国有色金属矿产资源的特点是大矿少、中小矿多,富矿少、贫矿多,易选矿少、复杂矿多,需求的急剧增加导致了富矿和易选矿的迅速减少,有色冶金行业逐步在出现原料供应短缺的危机。譬如,曾经是中国优势的铅锌资源,由于数十年来冶炼能力的增强和消费的快速扩大,造成其主要原料硫化矿的储备量和锌品位越来越低,从 20 世纪 90 年代中期就开始大量进口生产原料,2002 年我国铅 20% 以上、锌 15% 以上的生产原料是靠进口解决的,且进口量呈逐年增长之势。同时,我国低品位氧化锌矿及二次锌资源等资源十分丰富,新疆、云南、贵州、甘肃、陕西等省、区都有,仅新疆乌恰乌拉根贫杂锌矿探明的储量就有 1 亿 t 以上(平均锌品位 4%),由于技术的原因这些原料目前却得不到有效利用,资源的短缺和浪费并存。另外,随着有色金属生产和消费量的不断增加,使得有色冶金废渣的产生量也随之不断增加,包括在矿山开采过程中的尾矿及金属生产和消费中产生的废渣、废料,这些二次资源如得不到很好利用和处理,不仅浪费了资源,而且还占用大量的土地,并会造成土壤、大气和水系的污染,危害矿区及其周围的生态环境。因此,加强适于处理低品位矿、复杂矿及有色金属二次资源的研究和推广对于有色冶金行业的持续健康发展来说至关重要。

相对于火法冶金,湿法冶金技术有利于处理复杂矿、难选矿及共生矿等,便于多金属资源能得到分离和回收,并可免除大量的大气污染,从而在近年来得到迅速发展。湿法冶金就是在水溶液中的提取冶金过程,包括浸出、液固分离、溶液净化和从溶液中提取金属等过程。在传统的湿法冶金技术中一直是酸浸占有绝对的主导地位,但是贫杂矿及有色金属二次资源往往杂质多、成分复杂,这些成分基本都能溶解于酸,因此采用酸浸处理这些原料时存在耗酸量大,杂质分离困难,流程极其复杂等问题,从而制约了其发展。

根据锌、铅等金属在碱溶液中有很高的溶解度,而其余杂质元素不溶或微溶于碱的特点,采用碱溶液浸取方法来处理锌、铅等金属贫杂矿及二次资源具有选择性强、资源综合利用率高、设备腐蚀少、劳动条件好、有利于环保等优点,



因此,碱介质湿法冶金技术正在逐步得到重视和发展。本书作者从事碱介质湿法冶金技术的研究和推广多年,对从氧化锌矿、锌浮渣、锌渣、锌泥、炼钢厂烟尘等原料中碱浸-电解生产高纯度锌粉的技术进行了深入研究和开发,取得了极大成功,并在云南、贵州、江西、浙江等地相继建成了一系列规模 1500~3000t/a 的碱介质湿法冶金锌粉生产线,运行良好,在国内外率先实现碱介质湿法冶金生产锌粉技术的产业化。在研究和实践过程中我们也发现目前关于碱性浸取湿法冶金的研究报道较少,为此在总结作者多年科研、生产实践成果和经验的基础上,根据所掌握的现有资料,编写了此书。

全书共分为 7 章,开篇对碱介质湿法冶金技术概念和应用情况作了必要的论述;继而论及碱介质湿法冶金技术中浸取、净化及金属提取等过程的基本原理、工艺和相关技术问题,突出阐述了碱介质湿法冶金技术的优势所在;继之系统地介绍了碱介质湿法冶金技术在锌、铅等金属冶金中的应用;最后对湿法冶金生产的工艺设计、设备选择、生产管理及生产过程中的环境保护、污染治理问题作了介绍。

本书便于读者对碱介质湿法冶金技术的理论和实践的认识和掌握,同时也希望能为冶金工作者研究和处理复杂低品位矿及冶金二次资源提供借鉴和开拓思路,为扩大金属冶金原料的利用范围、促进冶金行业循环经济和清洁生产发展做出贡献。

本书第 1 章由张承龙、赵由才编写,第 2 章由张承龙、郭翠香、赵由才编写,第 3 章由张承龙、刘清、赵由才编写,第 4 章由张承龙、赵由才编写,第 5 章由蒋家超、郭翠香、刘清、赵由才、张承龙编写,第 6 章由张承龙、赵由才编写,第 7 章由易天晟、朱清渭、刘清、赵由才编写。全书由赵由才(同济大学)、张承龙(上海第二工业大学)和蒋家超(同济大学)负责统稿。

由于编者水平所限,书中难免有不足之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2008 年 10 月

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 碱介质湿法冶金的概念 .....	1
1.2 碱介质湿法冶金的流程简介 .....	1
1.3 碱介质湿法冶金技术的应用概况 .....	2
2 碱性浸出过程 .....	4
2.1 概述 .....	4
2.2 碱性浸出过程的热力学基础 .....	4
2.2.1 浸出反应的吉布斯自由能变化 .....	4
2.2.2 浸出反应的平衡常数 $K$ 和表观平衡常数 $K_C$ .....	5
2.2.3 电位 - pH 值图在浸出热力学研究中的应用 .....	6
2.3 碱性浸出过程的动力学基础 .....	10
2.3.1 界面反应模型 .....	10
2.3.2 容积反应模型 .....	16
2.3.3 碱性浸出动力学研究实例 .....	18
2.4 碱性浸出过程的工程技术 .....	22
2.4.1 浸出方法和设备的选择 .....	22
2.4.2 浸出工艺 .....	26
3 碱性浸出液的净化过程 .....	29
3.1 沉淀结晶法 .....	29
3.1.1 水解沉淀法 .....	29
3.1.2 硫化物沉淀法 .....	31
3.1.3 共沉淀法净化 .....	33
3.2 还原法 .....	35
3.2.1 金属置换沉淀法净化 .....	35
3.2.2 加压氢还原 .....	39
3.3 溶剂萃取法 .....	41
3.3.1 影响萃取平衡的因素 .....	41
3.3.2 萃取剂、稀释剂、改质剂 .....	43
3.3.3 萃取方式和过程计算 .....	45

3.4	离子交换法	48
3.4.1	离子交换原理及分类	48
3.4.2	离子交换过程的理论基础	50
3.5	膜分离方法	52
3.5.1	膜的分类与特性	53
3.5.2	膜分离的基本原理	53
3.5.3	膜的材料	54
3.5.4	重要的膜分离过程及应用	54
4	碱性浸取液中金属的电解法提取过程	56
4.1	电解过程	56
4.1.1	理论分解电压	56
4.1.2	实际分解电压	56
4.1.3	极化作用及极化现象	57
4.2	阴极过程	59
4.2.1	氢在阴极上的析出	59
4.2.2	金属离子的阴极还原	61
4.2.3	阳离子在阴极上的共同放电	62
4.2.4	电结晶过程	64
4.3	阳极过程	68
4.3.1	可溶阳极的溶解	68
4.3.2	阳极钝化	68
4.3.3	不溶性阳极上氧的析出	69
4.4	槽电压、电流效率和电能效率	69
4.4.1	槽电压	69
4.4.2	电流效率	71
4.4.3	电能效率	72
5	几种金属的碱介质湿法冶金技术	74
5.1	铝的碱介质湿法冶金技术	74
5.1.1	含铝矿物	74
5.1.2	氧化铝生产方法概述	75
5.1.3	拜耳法生产氧化铝技术	77
5.2	锌的碱介质湿法冶金技术	87
5.2.1	锌冶金原料	87
5.2.2	锌的氨浸技术	88
5.2.3	锌的苛化钠浸出技术	91
5.3	铅的碱介质湿法冶金技术	93
5.3.1	铅冶金原料	93

5.3.2	铅的碱介质湿法冶金技术	94
5.4	锡的碱介质湿法冶金技术	98
5.4.1	锡冶金原料	98
5.4.2	锡冶金方法概述	99
5.4.3	锡的碱介质湿法冶金技术	100
5.5	铬的碱介质湿法冶金技术	108
5.5.1	铬冶金原料	108
5.5.2	铬冶金方法概述	108
5.5.3	氢氧化钠低温熔盐液相铬盐清洁生产工艺	109
5.6	铋的碱介质湿法冶金技术	110
5.6.1	铋冶金原料	110
5.6.2	铋冶金方法概述	111
5.6.3	铋的碱介质湿法冶金技术	112
5.7	镓的碱介质湿法冶金技术	126
5.7.1	镓冶金原料	126
5.7.2	镓的冶金方法概述	128
5.7.3	镓的碱介质湿法冶金技术	128
5.8	钨的碱介质湿法冶金技术	132
5.8.1	钨冶金原料	132
5.8.2	钨的冶金方法概述	133
5.8.3	钨的碱介质湿法冶金技术	133
5.9	钼的碱介质湿法冶金技术	139
5.9.1	钼冶金原料	139
5.9.2	钼的冶金方法概述	140
5.9.3	钼的碱介质湿法冶金技术	141
5.10	硒与碲的碱介质湿法冶金技术	145
6	碱介质湿法冶金过程的环境保护与清洁生产	148
6.1	碱介质湿法冶金的废水处理	148
6.1.1	碱介质湿法冶金废水处理的一般原理	148
6.1.2	典型废水处理技术	154
6.2	碱介质湿法冶金的废气处理	161
6.2.1	含氟废气的净化与利用	161
6.2.2	含铅废气的治理	163
6.2.3	粉尘的控制技术	164
6.3	碱介质湿法冶金固体废物处理	166
6.3.1	固体废物	166
6.3.2	废物的收集、运输、贮存、预处理	167
6.3.3	碱介质湿法冶金固体废物的资源化利用	168



6.3.4	典型废物的处理和利用 .....	170
6.3.5	含砷废物处理 .....	175
6.4	碱介质湿法冶金的清洁生产 .....	179
6.4.1	铝电解清洁工艺 .....	180
6.4.2	钨湿法冶金清洁生产工艺 .....	182
7	碱介质湿法冶金工艺设计——以碱法生产金属锌粉工艺设计为例 .....	183
7.1	锌粉冶炼厂设计及设备选型 .....	185
7.1.1	生产流程及设备连接图 .....	186
7.1.2	冶金计算 .....	188
7.1.3	磨矿工艺段设计 .....	188
7.1.4	浸取工艺段设计 .....	189
7.1.5	净化工艺段 .....	190
7.1.6	电解工艺段设计 .....	191
7.1.7	锌粉清洗烘干粉碎工艺段 .....	194
7.1.8	废电解液苛化处理工艺段设计 .....	196
7.1.9	液体槽、泵和管道的设计 .....	197
7.2	锌粉冶炼厂管理技术 .....	198
7.2.1	生产控制流程 .....	198
7.2.2	企业组织结构及人员配置 .....	199
7.2.3	生产质量控制 .....	200
7.3	锌粉冶炼厂生产运营情况 .....	201
参考文献	.....	202

# 1 绪 论

## 1.1 碱介质湿法冶金的概念

追溯历史,在公元前 206 年,也就是在西汉时期,就有了用胆矾法提取铜的记载。到 19 世纪湿法冶金技术得到快速发展,20 世纪逐渐成为冶金学科中的一个独立分支,在有色金属、贵金属等矿产资源的保护性开发、资源的充分利用和环境保护等方面,发挥了巨大的作用,随着该技术的不断发展完善,其前景十分广阔。

湿法冶金是将矿石、经选矿富集的精矿、废旧物料或其他原料经与水溶液或其他液相接触,通过化学反应等,使原料中所含的有用金属转入液相,再对液相中各种有用金属进行分离富集,最后以金属或其他化合物的形式加以回收的方法。

湿法冶金按照使用浸出水溶液的性质可分为酸介质湿法冶金和碱介质湿法冶金。碱介质湿法冶金就是在碱性溶液(包括烧碱溶液、碳酸钠溶液、氨水等)中通过化学或物理化学作用进行的化学冶金过程。

## 1.2 碱介质湿法冶金的流程简介

在碱介质湿法冶金生产过程中,由于处理的矿石原料不同,加工目的与分离要求不同(制备工业浓缩物或获得精制产品),技术路线与操作步骤不同,以及工业基础与经济条件不同,各碱介质湿法冶金生产厂工艺过程的配置往往大相径庭,繁简有别。尽管同类型的两个碱介质湿法冶金厂在工艺、设备与操作上几乎没有完全雷同的,但是主要的工艺环节、基本的单元过程往往是共同的,都是先将一定粒度的矿石或废渣等原料经过浸出,使欲提取的金属组分由原料充分地转入水溶液,而后再从水溶液中完全地分离出来(如图 1-1)。



图 1-1 碱介质湿法冶金过程的基本流程

碱介质湿法冶金一般包括以下主要阶段:

(1) 原料的预处理:其目的主要是改变原料的物理化学性质,为后续的浸出过程创造良好的热力学和动力学条件,或预先除去某些有害杂质。预处理主要包括:

1) 粉碎:经过粉碎后,原料粒度变细,具有较大的比表面积,这样可以提高浸出反应的速度。

2) 预活化:利用机械活化、热活化等手段,提高待浸物料的活性,例如白钨精矿经行星

式离心磨机活化 15min 后,在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的浸出反应表观活化能由 52.7kJ/mol 降为 16.7kJ/mol。

3) 矿物的预分解:原料中的有价金属有时呈稳定的化合物形态,难以直接被浸出剂浸出。预分解就是通过某些化学反应破坏原料的稳定结构,而变为易浸出的形态。预分解可在高温下进行,例如某些硫化矿预先在高温下氧化焙烧为易浸出的氧化物;亦可在水溶液中进行,例如白钨矿预先用盐酸分解使  $\text{CaWO}_4$  形态变为易溶于  $\text{NH}_4\text{OH}$  的  $\text{H}_2\text{WO}_4$  形态。

(2) 浸出:在水溶液中,利用碱性浸出剂(烧碱、碳酸钠、氨等)与原料作用,使其中有价元素变为可溶性化合物进入水相,并与进入渣相的伴生元素初步分离。

(3) 净化:该过程是按照后续工序的要求,利用化学沉淀、离子交换、萃取等方法除去溶液有害杂质。

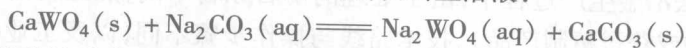
(4) 金属提取:从溶液中析出具有一定化学成分和物理形态的化合物或金属,这些化合物或金属可以是冶金中间产品,也可以是材料工业的半成品,如锌粉、铅粉等。

### 1.3 碱介质湿法冶金技术的应用概况

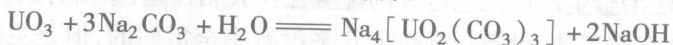
碱介质湿法冶金主要用于从锌、铅、铝、钨等金属氧化矿或冶金中间产品中浸出有色金属,分解含氧酸盐矿(如黑钨精矿、独居石)以及从精矿或冶金中间产品中除去酸性或两性物质。

苛性钠、碳酸钠、氨水、硫化钠、氰化钠是碱性浸出时常用的试剂。碱性试剂一般比酸性试剂反应能力弱,而浸出选择性比酸浸出高,浸出液中杂质少,对设备腐蚀少。

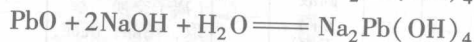
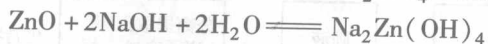
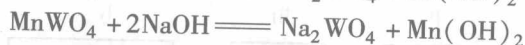
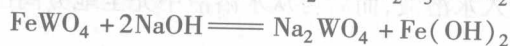
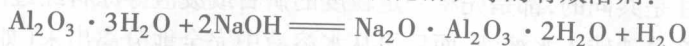
碳酸钠可用于白钨矿和铀矿的浸出,白钨矿在高温高压下与碳酸钠溶液反应生成可溶性的钨酸钠与不溶的碳酸钙,从而将矿物中的钨浸出至溶液:



6 价铀可与碳酸钠形成稳定的碳酸铀酰络合物:

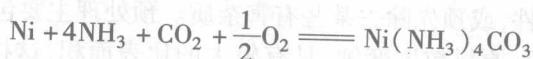


苛性钠是浸出铝土矿、黑钨矿、氧化锌矿及氧化铅矿等的有效溶剂:

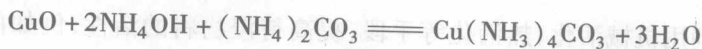


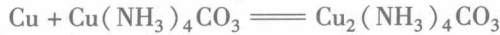
氨是铜、镍、钴氧化矿的有效溶剂。这是因为铜、镍、钴等能与氨形成氨络离子,扩大了  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  在浸出溶液中的稳定区域,降低了铜、镍、钴的氧化还原电位,使其较易转入溶液中。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  等与氨形成  $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  络离子,镍、钴的配位数为 6,铜的配位数为 4。

在有氧存在时,镍与  $\text{NH}_3$  作用生成  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ :

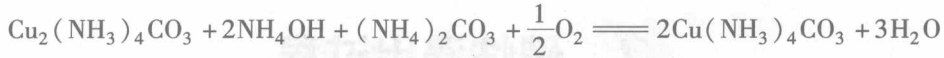


对铜和铜氧化物也可以进行氨浸出:





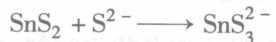
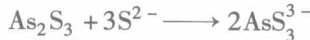
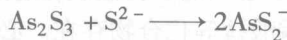
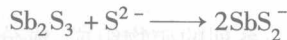
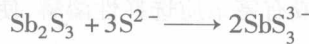
生成的碳酸铵亚铜可被空气中的氧氧化成碳酸氨铜:



氧化生成的碳酸铵铜又可重新浸出自然金属铜。

氨浸出的特点是能选择性浸出铜、镍、钴而不溶解其他杂质,对含铁高以及碳酸盐脉石为主的铜、镍矿物易采用氨浸出,且在常压下浸出时,自然铜和金属镍的浸出速度相当快。

$\text{Na}_2\text{S}$  是砷、锑、锡、汞硫化矿的良好浸出剂。硫化锑在氢氧化钠和硫化钠的混合液中,浸出率达 99% 以上。因为  $\text{Na}_2\text{S}$  可以与  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{HgS}$ 、 $\text{SnS}_2$  作用,生成一系列稳定的金属硫离子络合物:



为了防止  $\text{Na}_2\text{S}$  水解,通常在浸出液中添加氢氧化钠:



氰化钠浸出是提取金、银最古老的方法,其是根据金、银等电极电位高的金属与  $\text{CN}^-$  生成络合物,降低了金、银的氧化-还原电位,从而使金、银较易转入到溶液中。



## 2 碱性浸出过程

### 2.1 概述

浸出是湿法冶金中最重要的单元过程。浸出的目的是选择适当的溶剂使矿石、精矿、冶炼中间产品或废渣中的有价成分或有害杂质选择性溶解,使其转入溶液中,达到有价成分与有害杂质或与脉石分离的目的。

矿石、精矿及废渣通常都是由一系列的矿物组成,成分十分复杂,有价矿物常呈氧化物、硫化物、碳酸盐、硫酸盐、砷化物、磷酸盐等化合物存在。必须根据原料的特点选用适当的溶剂和浸出方法。

### 2.2 碱性浸出过程的热力学基础

原料中各种物质在浸出过程中,什么组分优先溶解、各组分的稳定范围、反应的平衡条件以及条件变化时平衡移动的方向和限度,属热力学范畴,是浸出过程需要研究的问题。

#### 2.2.1 浸出反应的吉布斯自由能变化

浸出反应的吉布斯自由能变化是判断在标准状态下它能否自动进行的标志。化学反应的标准吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  是反应产物与反应物都处于标准态下化学势之差。化学反应的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m$  是反应产物和反应物皆处于任意状态下化学势之差。

根据吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程可得:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m \quad (2-1)$$

若反应在标准状态下进行,则:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (2-2)$$

式 2-1、式 2-2 表明,等温定压下化学反应方向和限度的判据——摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m$  是由两项因素构成的,一项是摩尔焓变  $\Delta_r H_m$ ,一项是与摩尔熵变有关的  $T\Delta_r S_m$ 。摩尔焓变和摩尔熵变对化学反应的方向和限度都有影响,只是在不同条件下产生的影响大小不同而已。综合分析将有下列四种情况(见表 2-1)。

表 2-1 等温定压下反应自发性的几种类型

反 应	$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	自发性及反应特征
1	-	+	任意温度下 -	任何温度下反应均自发
2	+	-	任意温度下 +	任何温度下反应均非自发
3	-	-	$T < T_{(转)} +$ $T > T_{(转)} -$	低温时反应为自发 高温时反应为非自发
4	+	+	$T < T_{(转)} -$ $T > T_{(转)} +$	低温时反应为非自发 高温时反应为自发



用  $\Delta_r G_m$  可以判别反应的方向,而  $\Delta_r G_m^\ominus$  只能反映反应限度。在一般情况下,不能用  $\Delta_r G_m^\ominus$  作为判别反应方向的依据。因为  $\Delta_r G_m^\ominus$  所指的是反应物和产物都处于标准状态时的吉布斯自由能变化值。它只能判定在这个特定条件下的变化方向,而在实际情况下,反应物和生成物都未必是处于标准状态。但是根据等温式:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \Pi(C_i/C^\ominus)^{\nu_i}$$

如果  $\Delta_r G_m^\ominus$  的绝对值很大,则  $\Delta_r G_m$  的正负号基本上就决定了  $\Delta_r G_m$  的符号。例如若  $\Delta_r G_m^\ominus$  有很大的负值,则在一般情况下,  $\Delta_r G_m$  大致也是负值,要使  $\Delta_r G_m$  改变正负号,就必须使  $(C_i/C^\ominus)^{\nu_i}$  变得很大才行,这在实际上有时是办不到的。

同理如果  $\Delta_r G_m^\ominus$  的正值很大,它基本上也决定了  $\Delta_r G_m$  的符号,很难通过改变  $(C_i/C^\ominus)^{\nu_i}$  的数值使  $\Delta_r G_m$  改变符号。因此反应在给定的条件下是不能进行的。究竟  $\Delta_r G_m^\ominus$  的数值要正到多大反应才不能进行,这没有一定的标准。一般说来(1)当  $\Delta_r G_m^\ominus > 41.84 \text{ kJ/mol}$ ,可以认为反应是不能进行的;(2)当  $\Delta_r G_m^\ominus$  在  $41.84 \sim 0 \text{ kJ/mol}$  之间,存在着改变外界条件使平衡向更有利于生成产物的方向转化的可能性,须具体情况具体分析;(3)当  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$  时,反应的可能性是存在的;(4)当  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ,反应有可能进行,平衡位置对产物的生成有利。

### 2.2.2 浸出反应的平衡常数 $K$ 和表观平衡常数 $K_C$

浸出反应的平衡常数指浸出反应到达平衡后,生成物与反应物的活度商,例如对反应:



$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_B^b}$$

式中  $a_B, a_C, a_D$ ——分别为反应平衡后 B、C、D 的活度。

根据热力学原理得知  $K$  与温度有关,与系统中物质的浓度无关。 $K$  值的大小反映着反应进行的可能性的及限度, $K$  值愈大,则反应进行的可能性愈大,愈能进行彻底。

但在浸出实践中,由于体系的复杂性,难以求出有关组分的活度系数和活度,因此难以用平衡常数  $K$  直接定量地分析系统的热力学,而实践中最容易获得、最有现实意义的是物质的浓度。因此可近似地直接用浓度表示平衡状态,即测得给定条件(温度、浓度)下,反应平衡后生成物和反应物的浓度商  $K_C$  (也称为表观平衡常数),用  $K_C$  判断给定条件下反应进行的可能性和限度,对于上述反应而言:

$$K_C = [C]^c [D]^d / [B]^b$$

式中  $[C], [B], [D]$ ——分别为平衡后 C、B、D 的浓度。

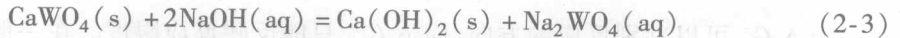
对于非电解质而言, $K$  与  $K_C$  的关系为:

$$K = a_C^c a_D^d / a_B^b = r_C^c [C]^c \cdot r_D^d [D]^d / (r_B^b [B]^b) = K_C \cdot r_C^c \cdot r_D^d / r_B^b$$

式中  $r_C, r_D, r_B$ ——分别为系统中 C、D、B 的活度系数。

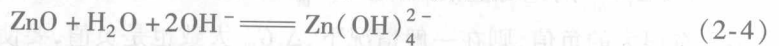
对于电解质溶液而言,亦可求出  $K, k_{\pm}, K_C$  的类似关系式。

李洪桂等人研究了在  $150^\circ\text{C}$  时白钨矿在 NaOH 溶液中浸出反应(见式 2-3)的  $K_C$  值,见表 2-2。

表 2-2 反应式 2-3 的  $K_C$  与 NaOH 浓度的关系(150°C)

NaOH 浓度/mol · kg <sup>-1</sup>	2.0	2.56	3.19	4.06
$K_C \times 10^3/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	11.0	13.9	16.2	20.5

$K_C$  值除可以用来判断反应进行的可能性和限度外,也可用以计算浸出反应进行到底所需浸出剂的最小过量系数,如对于氧化锌的碱浸出过程(式 2-4)而言:



氧化锌的碱性浸出需要在浸出剂 NaOH 溶液大量过量的条件下进行,浸出剂 NaOH 的加入量为下列两者之和:

(1) 反应的 NaOH 消耗量:

$$m_{\text{NaOH}(\text{耗})} = 2m_{\text{ZnO}} = 2m_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} \quad (2-5)$$

式中  $m_{\text{ZnO}}, m_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$  分别为待浸出 ZnO 和生成物  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  的摩尔数。

(2) 与溶液中  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  保持平衡所需的 NaOH 量:  $m_{\text{NaOH}(\text{剩})}$ :

$$\text{故最小过量系数 } \beta = m_{\text{NaOH}(\text{剩})}/m_{\text{NaOH}(\text{耗})} = m_{\text{NaOH}(\text{剩})}/2m_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$$

已知溶液中物质浓度之比等于其摩尔数之比,同时已知平衡时有:

$$[\text{OH}^-] = ([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]/K_C)^{1/2}$$

故

$$\beta = m_{\text{NaOH}(\text{剩})}/2m_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} = \frac{1}{2([\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]/K_C)^{1/2}} \quad (2-6)$$

作者研究了常温下氧化锌碱浸反应的  $K_C$  和浸出剂最小过量系数,见表 2-3。

表 2-3 碱性浸出锌时 NaOH 的最小过量系数(25°C)

NaOH 浓度/mol · L <sup>-1</sup>	3.152	3.921	4.152	4.690	5.382	5.920
Zn 浓度/mol · L <sup>-1</sup>	0.348	0.552	0.708	0.895	1.147	1.351
$K_C/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0350	0.0359	0.0411	0.0407	0.0396	0.0386
$\beta$	4.532	3.554	2.934	2.619	2.345	2.191

从式 2-6 可看出,  $\beta$  不仅随  $K_C$  的增大而减小,同时随 NaOH 浓度的增大而减小,即适当减小浸出的液固比,相应地增大体系的 NaOH 浓度,有利于减少 NaOH 的用量。

### 2.2.3 电位 - pH 值图在浸出热力学研究中的应用

浸出反应的吉布斯自由能变化及平衡常数  $K$  都是在已知浸出的反应的情况下,研究该反应的热力学条件。对于浸出体系,由于其复杂性,系统中金属的稳定形态可能因条件的不同分别为金属阳离子、氧化物、含氧阴离子或其他络合离子,也可能发生氧化还原反应成为高价低价化合物。因此,研究浸出过程的热力学,首先是查明在一定条件下可能进行什么反应,进而才研究该反应进行的热力学条件。电位 - pH 值图可描述浸出水溶液中的平衡关系,通过图上的有关线段和区间,可以直观表明体系中各种形态化合物(或离子)相互平衡的情况及一定条件下其稳定存在的形态。

### 2.2.3.1 浸出过程的电位 - pH 值图绘制

在浸出过程中,浸出液中反应物和生成物的浓度变化与溶液的酸度及氧化 - 还原电位有函数关系,这种关系可以用能斯特(Nernst)方程式表示,得到给定浸出体系的电位 - pH 值方程式,并绘制电位 - pH 值图。

在水溶液中的化学反应体系可以分为三类:

(1) 化学平衡体系。该体系只有氢离子参与反应,反应过程没有电子迁移,即反应过程没有价态变化。

(2) 电化学平衡体系。该体系反应过程有电子迁移,即发生价态变化,但是没有氢离子参与反应。

(3) 化学 - 电化学平衡体系。该体系反应过程既有电子迁移,又有氢离子参与反应。

A 化学平衡体系

化学平衡体系的反应式为:



当反应达到平衡时,其自由能变化  $\Delta G = 0$ , 因此

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{a_B^b \cdot a_{H_2O}^c}{a_A^a \cdot a_{H^+}^m} = 0 \quad (2-8)$$

式中  $\Delta G^\ominus$  —— 标准自由能变化;

$R$  —— 气体常数,  $R = 8.31441 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;

$T$  —— 绝对温度, K;

$a_{H_2O}, a_A, a_{H^+}, a_B$  —— 分别为各物质的活度, mol/L。

因为  $a_{H_2O} = 1$ ,  $-\lg a_{H^+} = \text{pH}$ , 在  $25^\circ\text{C}$  时, 根据式 2-8 计算可得:

$$\text{pH} = -\frac{\Delta G^\ominus}{2.303RT} - \frac{b}{m} \lg a_B + \frac{a}{m} \lg a_A \quad (2-9)$$

由式 2-9 可见, 当  $a_A$  和  $a_B$  为指定数值时, pH 值为一个常数, 与电位无关。在电位 - pH 值图上, 是一条垂直于 pH 值轴的直线。

B 电化学平衡体系

电化学平衡体系的反应式为:



此还原反应的电位  $E$  可以由能斯特方程式表示:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (2-11)$$

式中  $F$  —— 法拉第常数,  $F = 9.648456 \text{ C}/\text{mol}$ ;

$n$  —— 电子迁移数;

$E^\ominus$  —— 标准电极电位, 其值可查表。

在  $25^\circ\text{C}$  时, 按式 5-11 可得:

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (2-12)$$

由式 2-12 可见,当  $a_A$  和  $a_B$  为指定数值时,电位  $E$  是一个常数,与溶液的 pH 值无关。在电位 - pH 值图上,是一条斜率为零,平行于 pH 值轴的直线。

### C 化学 - 电化学平衡体系

化学 - 电化学平衡体系的反应式为:



此还原反应的电位  $E$  可以由能斯特 (Nernst) 方程式表示:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot a_{H^+}^m} \quad (2-14)$$

在 25°C 时,按式 2-14 可得:

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a} - 0.0591 \frac{m}{n} \text{pH} \quad (2-15)$$

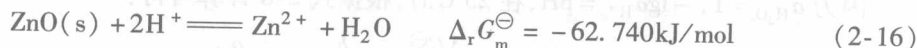
由上式可见,当  $a_A$  和  $a_B$  为指定数值时,式 2-15 的第二项是常数。因此,溶液的电位  $E$  与溶液的 pH 值呈线性关系,直线的斜率是  $-0.0591m/n$ ,截距为式 2-15 中第一项和第二项之和。

#### 2.2.3.2 碱性浸出过程的电位 - pH 值图应用实例

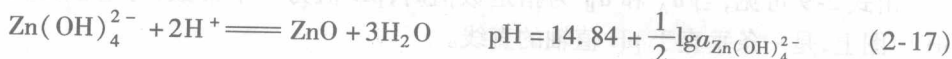
##### A Zn(II) - H<sub>2</sub>O 体系的 $E$ - pH 值图

氧化锌 (ZnO) 在碱溶液中的浸出可通过 Zn(II) - H<sub>2</sub>O 体系的  $E$  - pH 值进行分析。根据相关热力学数据,Zn(II) - H<sub>2</sub>O 体系所包括的各个重要反应及其电势  $E$  和 pH 值的计算如下:

(1) 平衡体系中有 H<sup>+</sup> 参加但无电子转移的反应,这类平衡与 pH 值有关而与  $E$  无有关。



$$\text{pH} = 5.5 - \frac{1}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$



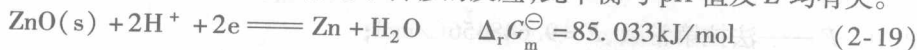
$$\Delta_r G_m^\ominus = -169.394 \text{kJ/mol}$$

(2) 平衡体系中有电子转移,但无 H<sup>+</sup> 参加的反应,此平衡与  $E$  有关而与 pH 值无关。



$$E = -0.76 + \frac{0.0591}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

(3) 平衡体系中有 H<sup>+</sup> 参加,同时又有电子转移的反应,此平衡与 pH 值及  $E$  均有关。



$$E = -0.44 - 0.0591 \text{pH}$$



$$E = 0.44 + \frac{0.0591}{2} \lg a_{\text{Zn(OH)}_4^{2-}} - 0.11821 \text{pH}$$

根据以上计算结果作图,可得 Zn(II) - H<sub>2</sub>O 体系的  $E$  - pH 值图(见图 2-1)。

图中  $a$ 、 $b$  线为以下反应的平衡线: