

中南工业大学学术著作丛书

无污染有色冶金

赵天从 著

科学出版社

中南工业大学学术著作丛书

无污染有色冶金

赵天从 著

科学出版社

1992

(京) 新登字 092 号

内 容 提 要

本书收录了我国著名冶金学家赵天从教授半个世纪以来主要的科研成果。锑的研究成果已以专著出版,故本书主要内容为代表赵先生学术思想的无污染有色冶金(多金属硫化矿的处理,湿法炼铅和电化学冶金)和矿物原料综合利用方面的成果,书末附有未收进本书的部分论文题录。

中南工业大学学术著作丛书 无污染有色冶金

赵天从 著

责任编辑 樊友民 曾广说 刁传仁

*

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国建筑工业出版社印刷厂印刷

科学出版社发行

*

1992年9月第一版 开本: 850×1168 1/32

1992年9月第一次印刷 印张: 7 3/4

印数: 1-1050 字数: 207千字

ISBN 7-03-003291-8 / TF·14

定价 10.70 元

序 言

赵天从先生是我国著名的有色金属冶金学家、中南工业大学教授、博士生导师。赵先生从事有色冶金工作逾 60 年，其中在高等院校执教 40 余年。半个多世纪以来，不论是在大展鸿图的岁月里，还是在身处坎坷的逆境中，他都为振兴中华的有色金属冶金事业孜孜不倦地工作，在冶金学术研究及培养冶金高级技术人才的事业中作出了杰出的贡献。

在学术研究方面，赵先生在汞齐冶金、电化冶金、冶金热能工程诸多领域中都作出了贡献。特别是针对有色金属冶金工业的资源日益贫乏、三废严重等重大问题，他提出了“无污染有色冶金”这一研究方向，并在这个领域中进行了大量工作，取得了一系列重大成果，其中许多成果已在国内推广应用，促使这个研究领域不断向更高水平发展。

在培养人才方面，赵先生以其渊博的学识、高尚的品德哺育着岳麓山下“有色金属摇篮”——中南工业大学一代又一代的有色金属冶金工作者，把自己的学生带到了本学科发展的前沿。赵先生严以律己、宽以待人、言传身教，带出了一批一心为公忘我工作的事业家。他的学生遍布我国有色金属冶金生产、科研、文化教育各条战线，成为各个部门的栋梁和骨干。

半个多世纪以来，结合教学、科研的实践，赵先生写下了数百万字的教材、专著和论文。仅 80 年代，除发表数十篇学术论文外，还编纂了 50 万字的《查阅外文冶金文献参考资料》，62 万字的专著《锑》和以其主体部分译成的《Antimony Metallurgy》，主编了 80 万字的《重金属冶金学》和 350 万字的《有色金属提取冶金手册》(14 卷)，还参加了《中国大百科全书》(矿冶卷)以及《中国冶金百科全书》(有色金属冶金卷)的编纂工作。赵先生的专著《锑》在冶金工业出版社出版后被誉为“一部锑的小百科全书”、“推动历史前进的动力”，是国内近年来五种

“具有国际水平的图书”之一，获 1990 年第五届全国优秀科技图书一等奖。这些著作分别系统地总结了有关的科研、生产成果，精辟地论述了有关理论和实践问题，指明了努力方向，是我国有色金属冶金界的宝贵财富。

为进一步总结归纳赵先生的学术成果，在中南工业大学建校 40 周年之际出版了这部著作，主要辑录了赵先生提出并坚持工作的无污染冶金研究领域和矿物原料综合利用方面的研究成果，以及其他领域中有代表性的研究成果，这些论文既反映了赵先生在有色金属冶金领域中的学术思想和学术成就，也反映了赵先生严谨、求实的治学态度。深信本书的问世将受到我国有色金属冶金界的欢迎，同时对广大青年读者也大有裨益。

在祝贺赵先生此书出版之际，作以上简介为序，聊表后学对长者忱挚之敬意，是幸。

傅崇说

1992 年 5 月

目 录

1 无污染有色冶金	1
-----------------	---

多金属硫化矿的湿法冶金

1.1 $\text{FeAsS-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系的热力学分析	1
1.2 湿法常压催化分解毒砂和黄铁矿的研究	14
1.3 新氯化-水解法处理复杂硫化锑矿的原理和应用	22
1.4 氯化-水解法处理大厂脆硫锑铅矿精矿	34
1.5 硫化矿湿法提金新技术和新方法	42
1.6 两种难浸砷精矿的生物氧化和金的氰化	55

湿法炼铅

1.7 湿法炼铅的前景	64
1.8 湿法炼铅试验方案的选择及研究	75

电化学冶金

1.9 氯盐溶液 Zn-MnO_2 同时电解过程的研究	99
1.10 金属卟啉、酞菁修饰钛电极的研究(IV)	105
1.11 矿热电炉自焙电极电、热参数的解析	115

2 矿物资源的综合利用	133
-------------------	-----

2.1 多金属硫化精矿综合利用的研究	133
2.2 氧化铅锌矿的综合利用	143

2.3 用二甲苯从湿法冶金残渣中提取元素硫	165
2.4 氯化-干馏法处理大厂高砷高锑复杂锡烟尘	175
2.5 云锡资源综合利用的途径	186
2.6 超微锑白(Sb_2O_3)的研究	192
2.7 SnO_2 - Sb_2O_3 混合超微粉剂的配制及其结构 特征	201
2.8 贫汞矿多层沸腾焙烧的研究	209
2.9 钨砂除砷的研究	226
附录 赵天从教授的部分论文题录	236

CONTENTS

1 Non-pollution Nonferrous Metallurgy 1

Hydrometallurgy of Poly-Sulfide Mineral Materials

- 1.1 The Thermodynamical Study of $\text{FeAsS}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ Systems 1
- 1.2 The Study on Decomposition of Arseno-Pyrite and Pyrite by Hydrometallurgy Under Normal Pressure Catalytic Conditions 14
- 1.3 The Principle and application of a New Chlorination-Hydrolysis Process 22
- 1.4 The Treatment of Dachang jamestonite Concentrate 34
- 1.5 New Technique and Method of Gold Extraction from Sulfide Ores by Hydrometallurgy 42
- 1.6 Biooxidation of Two Arsenical Refractory Gold Concentrates and Gold Cyanidation 55

Hydrometallurgy of Lead

- 1.7 Prospect of Hydrometallurgy of Lead 64
- 1.8 Selection of Scheme of Hydrometallurgy of Lead and a Preliminary Shedual of Research 75

Electrochemical Metallurgy

- 1.9 The Study of Simultaneous Electrolysis of Zn-MoO_2 in Chloride Solutions 99
- 1.10 The Study of Modifide Electrodes by Metallo-Porphyrins and -Phtholocyanines (IV) 105
- 1.11 The Numerical Analysis of Sorderberg Electrodes and Thermal Distribution of Electric Smelting Furnace 115

2 Comprehensive Utilization of Mineral Materials 133

- 2.1 The Study on Comprehensive Utilization of Poly-Sulfide Mineral Materials 133
- 2.2 The Problem of Comprehensive Utilization of Lead-Zinc Oxide Ores 143
- 2.3 The Extraction of Elemental Sulfur by Lixiviation with Dimethyl Benzene 165
- 2.4 The Treatment of Dachang High Arsenic and High Antimony Complex Flue Dust by CR Process 175
- 2.5 The Technical Route of Comprehensive Utilization of Yunnan Gejiou Tin Resources 186
- 2.6 The Study on Ultrafine Antimony White (Sb_2O_3) 192
- 2.7 Preparation and Structural Characteristics of SnO_2 - Sb_2O_3 Ultrafine Composite Powder 201
- 2.8 A Testing of Roasting Poor Mercury Ores with Multi-Bed Fluosolid Roaster 209
- 2.9 A Report on Dearsenification of Wolfram Ores 226
- Appendix** Listing of Some Papers by Professor Zhao Tiancong 236

1 无污染有色冶金

1.1 $\text{FeAsS-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 的热力学分析

引 言

毒砂和黄铁矿是两种常见的富金矿物，几乎在所有的含金硫化矿中均占有相当比例。金通常在这两种矿物中呈极分散的显微金和次显微金的形式存在，而这两种矿物属于极难分解的顽固矿物，因此，分解它们常常是湿法提金过程的关键和难点。近年来，处理含金高砷硫化矿的全湿法工艺发展很快^[1]，硫酸高压氧化浸出工艺和细菌浸出工艺已基本成熟；酸性常压催化氧化浸出技术已取得可喜的进展。然而，对这些过程的理论研究则相对不足。在热力学上弄清毒砂和黄铁矿的浸出条件无疑对与其有关的湿法提金工艺和其他湿法工艺均有指导意义。

本文应用同时平衡原理^[2]，并假定溶液中各物种的活度等于其浓度的前提下对 $\text{FeAsS-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系的热力学进行分析。由于缺乏高温热力学数据，且湿法过程的温度一般不太高；此外，目前发展的工艺太多属于酸性氧化浸出工艺，故本文的讨论只限于 25℃ 时上述体系的酸性氧化区的热力学。

文中所取的热力学数据来源于文献[3, 4, 5]。

$\text{FeAsS-H}_2\text{O}$ 系的热力学

1. FeAsS-As, S 溶液的平衡

本文原载于 1990 年第 6 期《黄金》，合作者有龙炳清、卢宜源。

当 $\text{FeAsS}-\text{As}, \text{S}$, 溶液的平衡达到时, 下述反应同时平衡。

$$\begin{aligned}\text{FeAsS} &= \text{As} + \text{S} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \\ E &= 0.1279 + 0.0295\lg[\text{Fe}^{2+}]\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\text{Fe}^{3+} &= \text{Fe}^{2+} + \text{e} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= 10^{\frac{E-0.7708}{0.0591}} \cdot [\text{Fe}^{2+}]\end{aligned}\quad (2)$$

此时, 溶液中铁的总浓度 $[\text{Fe}]_T$ 可表示为:

$$[\text{Fe}]_T = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = (1 + 10^{\frac{E-0.7708}{0.0591}}) \cdot [\text{Fe}^{2+}] \quad (3)$$

将 (3) 式代入 (1) 式得:

$$E = 0.1279 + 0.0295\lg[\text{Fe}]_T - 0.0295\lg(1 + 10^{\frac{E-0.7708}{0.0591}}) \quad (4)$$

在 $[\text{Fe}]_T$ 给定的条件下, (4) 式只有一个未知数 E , 方程有唯一解。为了解方程 (4), 令其右边等于 F_1 , 选择目标函数 S 为:

$$S = |E - F_1| \quad (5)$$

显然有:

$$S = S(E) \quad (6)$$

且:

$$S \geq 0 \quad (7)$$

当 E 为方程 (4) 的解时 $S = 0$, 故有:

$$\min S = 0 \quad (8)$$

本文采用加速单纯形最优化法^[6]在计算机上求解下式:

$$\min S = \min S(E) \quad (9)$$

当 $S < 10^{-4}$ 时, 所求得的 E 即认为是方程 (4) 的解, 此时 E 的计算误差不大于 0.1mV。根据所求得的 E 可作出 FeAsS-S, As, 溶液的平衡线。

2. As-溶液的平衡

当 As-溶液的平衡达到时, 下述反应同时达到平衡。

$$\begin{aligned} \text{As} + 2\text{H}_2\text{O} &= \text{AsO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \\ E &= 0.429 - 0.0788\text{pH} + 0.0197\lg[\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{AsO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} &= \text{AsO}_2^- + 2\text{H}^+ \\ [\text{AsO}_2^+] &= 10^{8.87-2\text{pH}} \cdot [\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{HAsO}_2 &= \text{AsO}_2^- + \text{H}^+ \\ [\text{HAsO}_2] &= 10^{9.21-\text{pH}} \cdot [\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} &= \text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \\ [\text{AsO}_4^{3-}] &= 10^{\frac{E-0.977+0.1182\text{pH}}{0.0295}} \cdot [\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (13)$$

$$[\text{AsO}_2^-] = 10^{\frac{0.977-E-0.1182\text{pH}}{0.0295}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \quad (13')$$

$$\begin{aligned} \text{HAsO}_4^{2-} &= \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \\ [\text{HAsO}_4^{2-}] &= 10^{12.47-\text{pH}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{AsO}_4^- &= \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \\ [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] &= 10^{19.73-2\text{pH}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{AsO}_4 &= \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \\ [\text{H}_3\text{AsO}_4] &= 10^{23.33-3\text{pH}} \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \end{aligned} \quad (16)$$

此时溶液中砷的总浓度可表示为:

$$\begin{aligned} [\text{As}]_T &= [\text{AsO}_2^-] + [\text{HAsO}_2] + [\text{AsO}_2^+] + [\text{AsO}_4^{3-}] \\ &+ [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{H}_3\text{AsO}_4] = (1 + 10^{9.21-\text{pH}} \\ &+ 10^{8.87-2\text{pH}}) \cdot [\text{AsO}_2^-] + (1 + 10^{12.47-\text{pH}} + 10^{19.73-2\text{pH}} \\ &+ 10^{23.33-3\text{pH}}) \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] = [1 + 10^{9.21-\text{pH}} + 10^{8.87-2\text{pH}} \\ &+ (1 + 10^{12.47-\text{pH}} + 10^{19.73-2\text{pH}} \\ &+ 10^{23.33-3\text{pH}}) \cdot 10^{\frac{E-0.977+0.1182\text{pH}}{0.0295}}] \cdot [\text{AsO}_2^-] \end{aligned} \quad (17)$$

或:

$$[\text{As}]_T = [(1 + 10^{9.21 - \text{pH}} + 10^{8.87 - 2\text{pH}}) \cdot 10^{\frac{0.977 - E - 0.1182\text{pH}}{0.0295}} + 1 + 10^{12.47 - \text{pH}} + 10^{19.73 - 2\text{pH}} + 10^{23.33 - 3\text{pH}}] \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \quad (17')$$

令 (17) 和 (17') 式中方括号内的表达式分别等于 P_1 和 P_2 , 此时有:

$$[\text{As}]_T = P_1 \cdot [\text{AsO}_2^-] \quad (18)$$

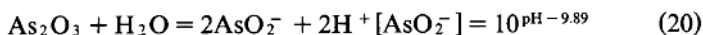
$$[\text{As}]_T = P_2 \cdot [\text{AsO}_4^{3-}] \quad (18')$$

将 (18) 式代入 (10) 式得:

$$E = 0.429 - 0.0788\text{pH} + 0.0197\lg[\text{As}]_T - 0.0197\lg P_1 \quad (19)$$

方程 (19) 中有 E 和 pH 两个未知数, 其中有一个为独立变量。给 pH 赋一值, 可解出与之相应的 E , 变动 pH , 可得到与之相应的 E 。方程 (19) 的方法仍采用前述先构造其目标函数, 然后在计算机上用加速单纯形最优化法优化目标函数的方法。在后文中若没有给出显式解, 均采用上述方法求解。

3. As_2O_3 -溶液的平衡

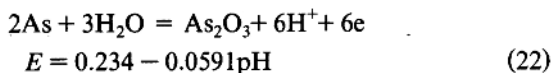


当 As_2O_3 -溶液的平衡达到时, 上一反应同前述 (11) ~ (16) 反应同时平衡, 将 (20) 式代入 (18) 式得:

$$[\text{As}]_T = P_1 \cdot 10^{\text{pH} - 9.89} \quad (21)$$

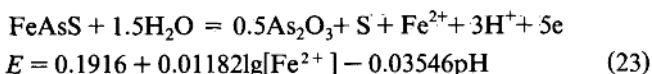
4. As - As_2O_3 的平衡

当 As_2O_3 -溶液平衡的电位低于 As -溶液平衡的电位时, 这两个平衡被下一平衡所取代。



5. FeAsS-As₂O₃, S, 溶液的平衡

当 As-As₂O₃ 的平衡电位低于 FeAsS-As, S, 溶液的平衡电位时, 上述两平衡被 FeAsS-As₂O₃, S, 溶液的平衡所取代。此时, 下一反应同前述反应 (2) 同时平衡。

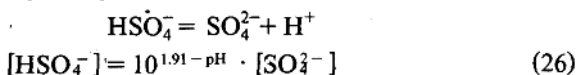
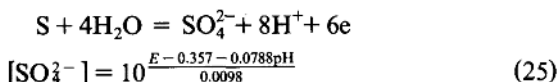


将 (2) 式代入 (23) 式得:

$$\begin{aligned}E &= 0.1916 + 0.01182\lg[\text{Fe}]_T - 0.01182\lg\left[1 + 10^{\frac{-E - 0.7708}{0.0591}}\right] \\ &\quad - 0.03546\text{pH}\end{aligned}\quad (24)$$

6. S-溶液的平衡

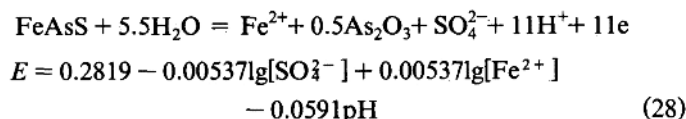
硫有多种价态, 但经各种离子的全平衡计算, 发现在我们计算的范围内, 除 HSO₄⁻ 和 SO₄²⁻ 外, 其它离子的含量甚微, 可忽略不计。为简明起见, 本文对忽略掉的离子浓度未列入 [S]_T 方程中。



$$[\text{S}]_T = (1 + 10^{1.91 - \text{pH}}) \cdot 10^{\frac{E - 0.357 - 0.3788\text{pH}}{0.0098}}\quad (27)$$

7. FeAsS-As₂O₃, 溶液的平衡

当 S-溶液的平衡电位低于 FeAsS-As₂O₃, S, 溶液的平衡电位时, 上述两平衡被 FeAsS-As₂O₃, 溶液的平衡所取代。此时, 下一反应同前述反应 (2) 和 (26) 同时平衡。



此时 $[S]_T$ 可表示为:

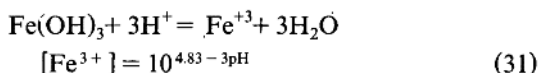
$$[S]_T = (1 + 10^{1.91 - \text{pH}}) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \quad (29)$$

将方程 (3) 和 (29) 代入方程 (28) 得:

$$\begin{aligned} E = & 0.2819 + 0.00537 \lg[S]_T - 0.00537 \lg(1 + 10^{1.91 - \text{pH}}) \\ & + 0.00537 \lg[\text{Fe}]_T - 0.00537 \lg(1 + 10^{\frac{E - 0.7708}{0.0591}}) \\ & - 0.0591 \text{pH} \end{aligned} \quad (30)$$

8. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -溶液的平衡

当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -溶液的平衡达到时, 下一反应同前述反应 (2) 同时平衡。



此时有

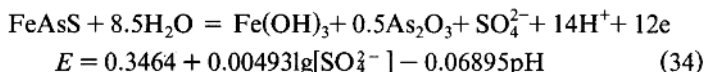
$$[\text{Fe}]_T = (1 + 10^{\frac{0.7708 - E}{0.0591}}) \cdot [\text{Fe}^{3+}] \quad (32)$$

将 (31) 式代入 (32) 式得:

$$\text{pH} = 1.6133 - \frac{1}{3} \lg[\text{Fe}]_T + \frac{1}{3} \lg(1 + 10^{\frac{0.7708 - E}{0.0591}}) \quad (33)$$

9. $\text{FeAsS-As}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 溶液的平衡

当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -溶液的平衡电位低于 $\text{FeAsS-As}_2\text{O}_3$, 溶液的平衡电位时, 上述两个平衡被 $\text{FeAsS-As}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 溶液的平衡所取代。此时下一反应同前述反应 (26) 同时达到平衡。

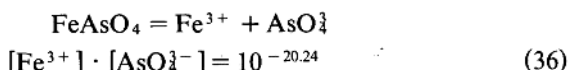


将 (26) 代入 (34) 得:

$$E = 0.3464 + 0.00493 \lg[S]_T - 0.00493 \lg(1 + 10^{1.91 - \text{pH}}) - 0.06895 \text{pH} \quad (35)$$

10. FeAsO_4 -溶液的平衡

当 FeAsO_4 -溶液的平衡达到时，下一反应同前述反应 (2) 及 (11) ~ (16) 同时平衡。

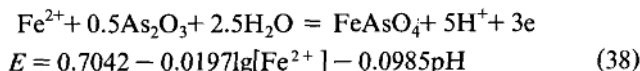


将 (18') 和 (32) 式代入 (36) 得:

$$[\text{Fe}]_T \cdot [\text{As}]_T = 10^{-20.24} \cdot P_2 \cdot (1 + 10^{\frac{0.7708 - E}{0.0591}}) \quad (37)$$

11. FeAsO_4 - As_2O_3 溶液的平衡

当 FeAsO_4 -溶液的平衡电位低于 As_2O_3 -溶液的平衡电位时，上述两个平衡被 FeAsO_4 、 $-\text{As}_2\text{O}_3$ 溶液的平衡所取代。此时，下一反应同前述反应 (2) 同时平衡。

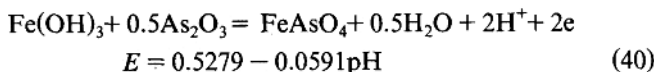


将 (3) 式代入方程 (38) 得:

$$E = 0.7042 - 0.0197 \lg[\text{Fe}]_T + 0.0197 \lg(1 + 10^{\frac{E - 0.7708}{0.0591}}) - 0.0985 \text{pH} \quad (39)$$

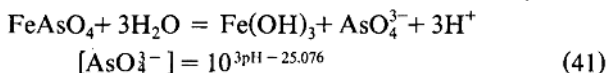
12. FeAsO_4 - As_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的平衡

当 FeAsO_4 - As_2O_3 溶液的平衡电位高于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -溶液的平衡电位时，上述两个平衡被 FeAsO_4 - As_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的平衡所取代。此时有:



13. $\text{FeAsO}_4\text{--Fe(OH)}_3$, 溶液的平衡

当 $\text{FeAsO}_4\text{--Fe(OH)}_3$, As_2O_3 的平衡电位高于 $\text{As}_2\text{O}_3\text{--溶液}$ 的平衡电位时, 上述两个平衡被 $\text{FeAsO}_4\text{--Fe(OH)}_3$ 溶液的平衡所取代。此时, 下一反应同前述 (11) ~ (16) 同时平衡



将 (41) 式代入 (18') 式得:

$$[\text{As}]_T = P_2 \cdot 10^{3\text{pH} - 25.076} \quad (42)$$

根据 (4)、(19)、(21)、(22)、(24)、(27)、(30)、(33)、(35)、(37)、(39)、(40) 和 (42) 式可作出 $\text{FeAsS--H}_2\text{O}$ 系的 Eh--pH 图。图 1 中接近溶液稳定区内侧曲线的 $[\text{Fe}]_T$ 为 0.5M, $[\text{S}]_T$ 为 1M, $[\text{As}]_T$ 为 0.5M; 外侧的 $[\text{Fe}]$ 为 1M, $[\text{S}]_T$ 为 5M, $[\text{As}]_T$ 为 0.5M。

由图 1 可知:

(1) 元素硫具有较大的稳定区。元素硫一旦生成, 由于动力学原因, 较难继续氧化, 因此, 在后续浸金过程中, 应充分注意元素硫对浸金的不利影响。

(2) 虽然元素砷有一定的稳定区, 但其氧化电位比较低, 所以在一般工艺条件下, 生成的元素砷不稳定, 将被进一步氧化。

(3) As_2O_3 具有很大的稳定区, 它一方面提供了从溶液中制取 As_2O_3 的可能性; 另一方面则要求在浸金过程中保持较高的酸度或较高的电位, 否则砷将以 As_2O_3 形式保留在渣中, 给后续浸金过程带来难以克服的困难。

(4) FeAsO_4 具有较大的稳定区, 在电位较高时, 其沉淀的酸度较高, 但随着电位的降低, 其沉淀的酸度较低, 所以在氧化浸出时, 应保持较高的酸度, 以免生成 FeAsO_4 包裹金, 使其难以浸出。

(5) 当 $\text{pH} > 5.03$ 时, FeAsO_4 转化成 Fe(OH)_3 , 同时使砷