

331249

重金屬文集

第 8 輯

氯化冶金



32
37

冶金工业出版社

重金屬文集

第 8 輯

氯化冶金

中南矿冶学院

重金屬冶煉教研組 編譯

冶金工業出版社

重金屬文集

第 8 輯

氯化冶金

中南矿冶学院重金屬冶炼教研組 編譯

1960年8月第一版 1960年8月北京第一次印刷4,025册

开本 $850 \times 1168 \cdot \frac{1}{32}$ · 字数 150,000 · 印张 $6 \frac{2}{32}$ · 定价 0.78 元

統一書号 15062·2284 冶金工业出版社印刷厂印

新华书店科技发行所发行 各地新华书店經售

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 093 号

出版者的話

几年来我国的有色冶金工业已經在生产建設和科学研究等各个方面取得了許多成就。为了及时总结和交流这些經驗，并且随时介紹国外的先进技术，我社决定按照各个專業，有选择地匯集国内外有关生产建設和科学研究的專題論文，以文集的形式分輯出版，以便讀者能根据各自的專業来选讀所需的資料。

我們把有色冶金專業的国内外論文分成下列四种文集出版，

1. 重金屬文集，
2. 輕金屬文集，
3. 稀有金屬文集，
4. 有色金屬合金文集。

这一輯“重金屬文集”專門討論氯化冶金問題：有理論的探討，也有实际的敘述。氯化冶金是極有發展前途的一种新方法，能够用于提煉多金屬矿石及其选矿产品中的多种有色金屬和貴金屬，效果很好。目前这方面工作还待深入研究，本書收集的这些文章对于推动此一工作是有幫助的。

目 录

一、氯化冶金中的热力学·····	5
二、关于铜、镍、钴氧化物用气态氯氯化的动力学·····	34
三、关于氯化焙烧时食鹽的分解問題·····	40
四、用氯气氯化钴、鉄及其化合物的条件的研究·····	58
五、用氯气氯化镍及其化合物的条件的研究·····	67
六、燒結过程中矿石的氯化·····	78
七、綜合化学冶金处理氧化镍矿的新方法·····	91
八、添加剂对氯化鈣与金属氧化物之間氯交换的作用·····	108
九、銀在氯化焙燒时的氯化和揮發·····	121
十、氯化鉛在氯化物溶液中的溶解度(上)·····	132
十一、氯化鉛在氯化物溶液中的溶解度(下)·····	149
十二、論氯化物溶液中氯化鉛的浸出和結晶·····	154
十三、氯化銀在氯化物溶液中的行为·····	161
十四、从亞銅氯鹽溶液中电解精煉銅·····	179

氯化冶金中的热力学

H.H. 开劳格

“氯化冶金”吸引着冶金家的注意已有一百多年，这是由于金属氯化物具有低的熔点、高挥发性、和易于由氧化物生成等非凡的性质，使得许多提炼过程变为可能。近来由于有了相当低廉的氯气来源和近代技术的进步，对氯化冶金的兴趣，正走向复兴。

在本世纪内已经积累了大量可靠的金属及其氯化物的热力学常数。这些数据使得许多冶金上重要的自由能公式可以进行计算。有关某种反应的方向和进度，以及有关温度、压力和成分的影响，通过对其自由能数值的考虑，能够作出一定的预测。反应的速率，虽然从自由能数据看不出来，但在高温下经常是足够大的，以致反应物与反应产物在反应区向內和向外扩散实际上决定着反应的速率。因此，如果自由能的指示对反应有利，则在准备了加速扩散措施的情况下一种高温冶金过程是可以以合理的速率进行的。

本文，根据分散在文献中的材料，提供了许多金属氯化物的标准自由能公式。由这些公式繪制成便于应用的图形，并举出了自能数据应用在冶金过程上的一些典型的例题。

反应自由能

一种反应自由能变化(ΔG)是在一定条件下这个反应的“推动力”的真实量度。反应自由能与其标准自由能(ΔG°)之间的关系：

对反应 $bB + cC = dD + eE$,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{A_D^d \cdot A_E^e}{A_B^b \cdot A_C^c} \quad (1)$$

式中 A_i ——组分 (i) 的活度；

T ——絕對溫度， $^{\circ}K$ ；

R ——氣體常數。

在恒溫恒壓下一種由左向右的自發反應的標誌是其自由能變化(ΔG)應為一負值。反應標準自由能等於當所有反應物和生成物的活度為1時的反應自由能，因為在這種情況下，公式(1)右方的第二項等於零。

關於活度的意義在許多化學熱力學教科書中講得很詳細，契波曼在最近一篇論文〔2〕里也詳細討論過。簡言之，一種組分(i)的活度(A_i)是這種組分對於在某些標準狀態下的反應力而言所具有的反應力的量度。對液體和固體來說，最常採用的標準狀態是純的液體組分和固體組分。這樣在冶金反應中純液體或純固體的活度就等於1。氣體在中等壓力和高溫下其行為幾乎接近“理想氣體”，因此把在1個大氣壓下的氣體選為標準狀態。因此，理想氣體的活度就等於其分壓；這種關係對大多數冶金反應中的真實氣體來說足是足夠正確的。對於一種液體或固溶體一般沒有按濃度來表示活度函數的簡單方法，其活度必須由實驗測定。有少數的溶液顯示所謂“理想”行為，如果把純的組分選為標準狀態，則理想溶液內某組分的活度就等於某克分子份數。

當反應在恒溫和恒壓下達到熱力學平衡時， ΔG 就變成等於零而公式(1)即簡化為：

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left[\frac{A_D^e \cdot A_E^e}{A_B^e \cdot A_C^e} \right]_{\text{平衡}} \quad (2)$$

圈着活度項目的括弧用來加重表示，其中每一個活度都是平衡狀態下的活度，而不是任何其他指定的數值。括弧項是反應的平衡常數(K)。如果 ΔG° 在有關的溫度下為已知數，則公式(2)就可用來計算已給反應的平衡活度。

本文所提出的各標準自由能公式是由這些基本熱力學數值計算的，即：在 $298^{\circ}K$ 時的热函(ΔH_f)，標準熵($\Delta S^{\circ}298$)，以溫度函數表示的热容(C_p)以及各組分的轉折、熔化、氣化、昇華等

热函。在可能的情况下这些数据都是由美国标准局〔3〕所編的“化学热力学数据选”一書中取用的。有很大一部份材料引自K.K. 凱雷氏著作〔4~7〕*，而有些数值系取自比科夫斯庫和罗西尼〔9〕。由这些数据計算 ΔG° 的方法在任何一本化学热力学上都可找到。

在有些情况下，在文献內找不到其金属氯化物的标准熵 (ΔS° 298) 时，为了不遺漏考虑这一重要的物質，其熵則由可靠的經驗方法估計。这些估計的熵大概可准确到 ± 2 熵單位。由于熵不准确而在自由能公式中产生的誤差在低溫时是很小的，但随溫度的提高而变大。有些情况所用的热容数据是估計的，但由此引起自由能公式的誤差并不像熵不正确所产生的那么严重。凡采用估計的数值时，对所得自由能公式就标明是近似的。在附录內載有圖 1 和 1A 上各曲綫所代表的公式及相应氯化物数据的来源，从而可找到每一公式可靠性的若干啓示。

本文內任何公式都不能認為非常的精确。特別是在高溫情况下有些項目的誤差可能是很大的，其数值应当看做是临时的。只有借助更多的高溫平衡的實驗及有关数据的复杂分析，才能提高公式的精确性。梅耶〔10〕对氯化鉻已經做了这样的貢獻，因此，这些公式大概較本文所載其他大多数公式为可靠。縱使許多公式帶有临时性，但它們对于研究問題及各种提炼冶金过程的教学与理解所需进行的初步計算的用途是非常大的。

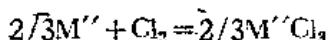
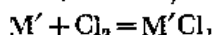
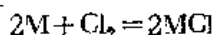
应当提出，自由能公式还有一層限制。除正常的氯化物外，許多高价或低价氯化物的热力学常数是缺乏的，因而这些氯化物的考虑就只得付諸缺如。在許多冶金过程中这些氯化物可能起着主要的作用，而本文所报导的自由能公式將不足以預測其行为。最近有一專利〔11〕利用通常不稳定的 $AlCl$ 来精煉鋁就是一个例子。

* 凱雷氏最近修正的热容数据〔8〕因收到太晚未及用在大多数計算中。

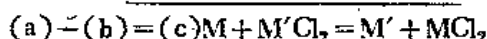
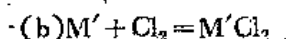
标准自由能随温度变化的圖示

H. J. T. 爱林汗 [12, 13] 在其最近發表的論文中將各种金屬氧化物和硫化物的标准自由能作为温度的函数并以此与熔煉和精煉的实际問題联系起来, 这种工作对提煉冶金文献是个很重要的貢獻。本文采用了爱林汗所用的表示数据的方法。标准自由能随温度变化圖示的特性在以下作一簡略的討論:

在圖 1 和 1A 中金屬氯化物的生成标准自由能作为攝氏温度的函数繪了出来。每一反应式的基数是 1 克分子氯气, 而不采取較常用的 1 克分子氯化物。这样各反应写成:



用 1 克分子氯作为反应式的基数可使任何温度下各金屬对氯的“亲和力”在圖 1 和 1A 中能够直观地作出比較。在圖的越下方出現的氯化物 (ΔG° 的負值越大) 是越稳定的氯化物。在某一温度下, 一种金屬能够从圖 1 和 1A 位于其上方的氯化物中取代出所有其他金屬, 但这要求所有反应物与生成物都处于标准状态 (对不处于标准状态的物質的較实际問題, 这种关系, 如以后所述, 能够顛倒)。这种叙述之所以正确是因为如果圖上一反应式与另一反应式相减, 則其中的氯即被取消而結果变成成为一种取代反应:



$$\Delta G_c^\circ = \Delta G_a^\circ - \Delta G_b^\circ$$

如果 MCl_2 在圖上一定温度下, 出現在 $M'Cl_2$ 以下, 那么 ΔG_c° 是一个較 ΔG_b° 为大的負值, 而 ΔG_c° 也將是負值。因为 ΔG_b° 是負值, 如果反应物和生成物都处于标准状态, 則 C 反应將自动的由左向

温度, °C.

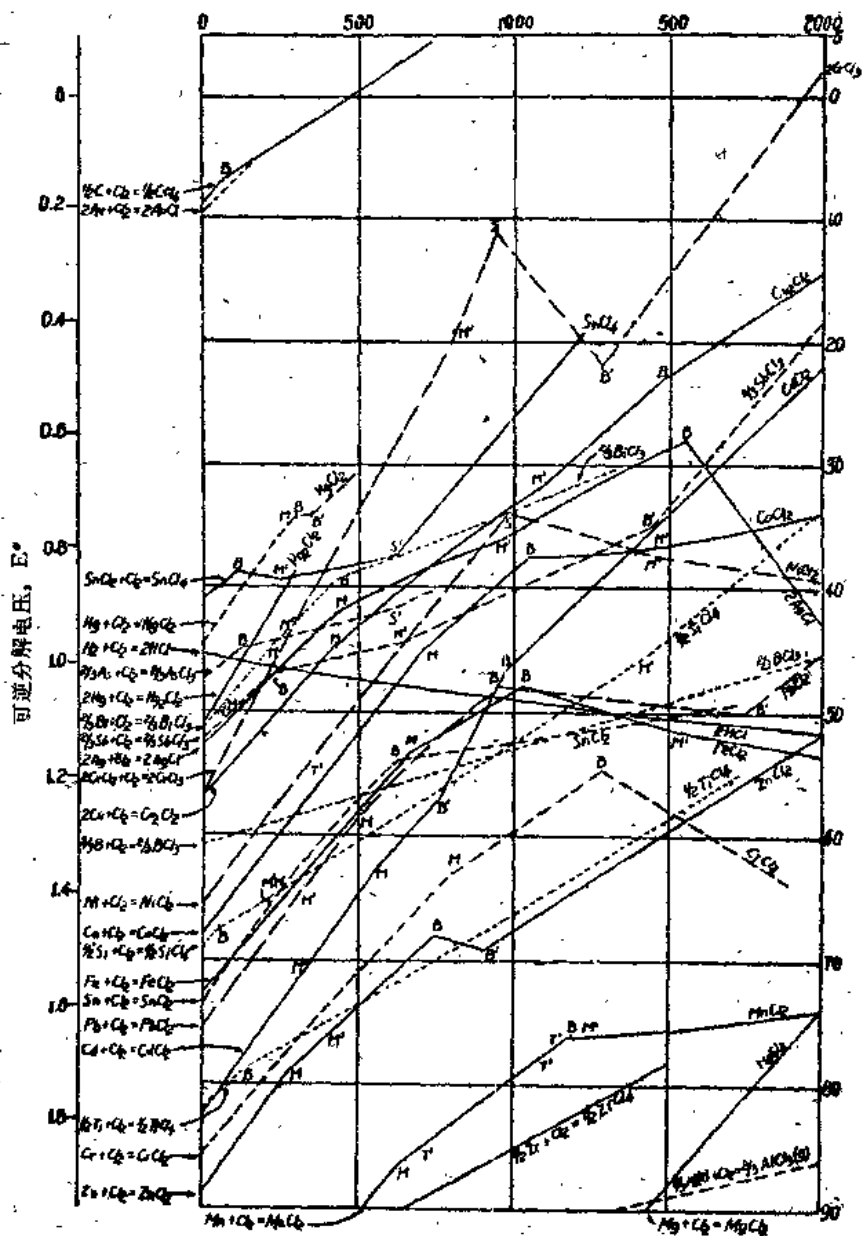


圖 1 金屬氯化物标准自由能 ΔG° 与温度的关系
(由 +5,000 至 -90,000 卡)
(圖中 l 代表液态, g 代表气态)。

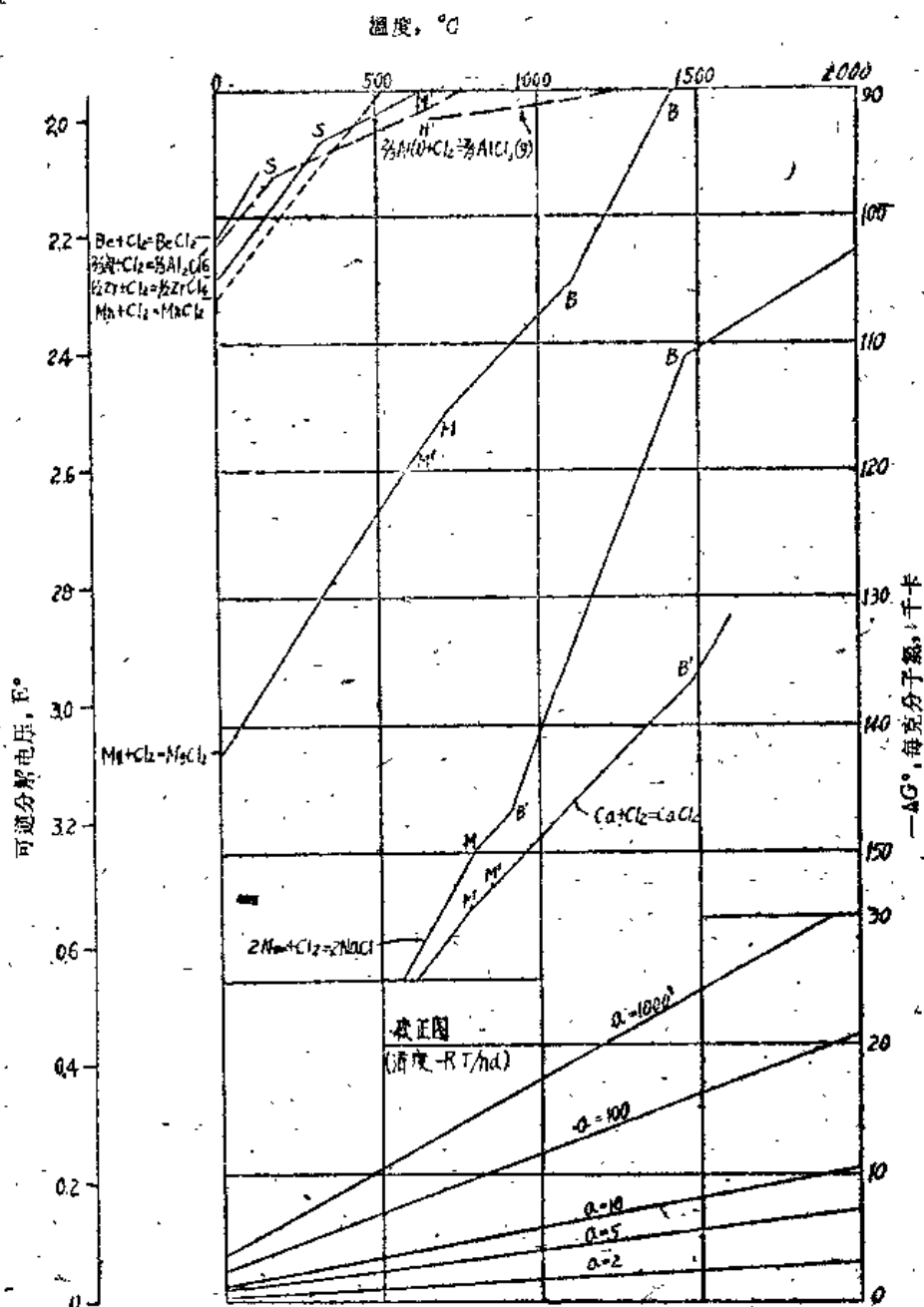


图 2 金属氯化物标准自由能与温度的关系
(由 -90,000 至 160,000 卡)
(图中 l 代表液态, g 代表气态)

右进行，并且 M 將由 $M'Cl_2$ 中取代 M' 。

圖 1 和 1A 的曲綫形成为金屬氯化物的一种“亲合力順序”，有效溫度范围由 0° 至 $2000^\circ C$ 。比較不稳定的貴金屬氯化物出現在圖 1 的上方，而很稳定的鹼金屬及鹼土金屬氯化物位于圖 1A 的底部，賤金屬氯化物則位于兩極端之間。許多曲綫相互交叉的事实表明随着溫度升高时，各金屬氯化物相对的稳定性是变动的。因此，对于这类反应，仅在某一溫度有效的簡單的亲合力順序在冶金上的用途是很小的。

化学反应标准自由能与体现該反应的标准电极电位有如下的关系：

$$\Delta G^\circ = -jnF^\circ E \quad (3)$$

式中 E° ——标准电位，伏；

F ——法拉第常数，96,500 庫倫/克分子；

n ——每克分子反应物的法拉第数；

j ——由焦耳变卡路里的換算因数 $= 0.239$ 。

由此，当 (n) 对各反应为一常数时，代表标准自由能的縱坐标也能代表标准电位。当自由能数值的基础为一克分子氯时， (n) 將为一常数 2。圖 1 和 1A 的縱坐标除 $-\Delta G^\circ$ 外也繪有 E° 。所以由圖示能够直接讀出体系所列任何反应的电解池的“可逆分解电压”。

反应标准自由能与其标准热函 (ΔH°) 及标准熵 (ΔS°) 的关系如下：

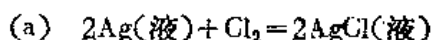
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (恒温恒压)} \quad (4)$$

因为 ΔH° 和 ΔS° 随溫度而变动的程度不大（假定反应物与生成物無相变），所以 $-\Delta G^\circ$ 和 T 的关系几乎是直綫，其斜率为 $+\Delta S^\circ$ 。圖 1 和 1A 的 $-\Delta G^\circ$ 直綫是向下的，其斜率为 $-\Delta S^\circ$ ，由左到右向上傾斜的綫具有正的斜率，但为 $-\Delta S^\circ$ 。在有些綫上看到的微小曲度反映了 ΔS° 随溫度發生的些微变化，这是由于反应物和生成物的热容有所不同的結果。

在所有的相变温度（轉折，熔化和昇华）反应熵發生驟变，其量等于相变的熵，圖 1 和 1A 中各綫遇着这种温度都出現驟然的“折断”。气化和昇华的熵变通常远較轉折和熔化为大，因而这些綫在較大的熵变点上具有較陡峭的折断。当出現在反应式右边的物質（即金屬氯化物）随温度的增加而發生相变时，其反应熵就变成較大的正值（或較小的負值）；所以当發生相变时綫的斜率就变得較小。在反应式左边的物質（即金屬或低价氯化物），当發生相似的相变时，对于反应熵則有相反的影响。各氯化物“通常的”熔化、沸騰、昇华等温度在圖 1 和 1A 中以 M 、 B 和 S 来代表。对金屬（或低价氯化物）同样的相則由 M' 、 B' 和 S' 来代表。 T' 表示金屬两种結晶形态間的轉折温度。

在大多数有实际意义的反应中，生成物和反应物并非处于标准状态。在这种情况下反应的推动力是 ΔG 而非 ΔG° ，所以在反应式(1)中必須应用适当的活度以推測反应的自發性。如果已知各活度值，則反应的 ΔG 值即借助圖 1A 下端的校正圖由圖上找出。以下所述为这个圖的用法：

求出反应：



在 1000°C 时的自由能(ΔG)，Ag 系在金屬溶液內，其活度为 $1/1000$ ；氯为在 2 大气压下的气体，而 $AgCl$ 为一純液体。由公式(1)：

$$(b) \quad \Delta G = \Delta G^\circ + R_T \ln \frac{1}{(1/1000)^2 \times 2}$$

$$(c) \quad \Delta G = \Delta G^\circ - R_T \ln 2 + 2R_T \ln 1000.$$

(c)式右边各項可由圖 1 和 1A 找到。这样，在 1000°C 时：

$$\Delta G^\circ_{AgCl} = -35,500 \text{ 卡}$$

$$R_T \ln 2 = 1,750 \text{ 卡}$$

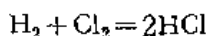
$$R_T \ln 1000 = 17,480 \text{ 卡}$$

$$(d) \quad \Delta G_{AgCl} = -35,500 - 1,750 + 2(17,480) = -2,290 \text{ 卡}$$

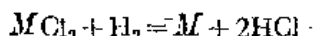
在氯化冶金中的应用

氢还原

在一定温度下，如果圖 1 中金属氯化物的标准自由能曲线位于反应



曲线之上，假设这些物质都处于标准状态，则该金属氯化物可被氢还原为金属。一种金属的氯化物在一定温度下，位于 2HCl 曲线之下时，这种金属在标准状态下用 HCl （气态）处理时就可以变为氯化物。大多数氯化物的曲线由左到右向上倾斜并与 2HCl 曲线相交，因此，温度的增加使得氢还原反应的自由能变化更为有利。在 2000°C 时，反应



的自由能对圖 1 和 1A 所有的金属氯化物都是负值，只 CrCl_2 、 ZnCl_2 、 MnCl_2 、 $2/3\text{AlCl}_3$ 、 $1/2\text{ZrCl}_4$ 、 CeCl_2 和 2NaCl （ BeCl_2 大概也包括在内）例外。

为了使氢能够还原氯化物，后者的标准自由能曲线并不必须位于 2HCl 曲线之上。如果氯化物曲线不太低于 2HCl 曲线时，借保持大的氢活度和小的 HCl 活度，就有可能把还原反应的自由能调整成负值。梅耶 [10] 为美国矿业局研究的用氢还原 CrCl_2 的方法可作为一个例子。这种过程的温度为 800°C ，在这种温度下圖 1 指出。

	$\Delta G^\circ (800^\circ\text{C})$
(a) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	-48,350
(b) $\text{Cr}(\text{固}) + \text{Cl}_2 = \text{CrCl}_2(\text{固})$	-63,150
(c) $\text{H}_2 + \text{CrCl}_2(\text{固}) = \text{Cr}(\text{固}) + 2\text{HCl}$	+14,800

为了使这个还原反应曲线由左向右自发地进行，应找出这两

种气体在平衡状态下的分压作为起码条件。由公式(2)：

$$\Delta G^{\circ} = -R_T \ln \frac{A_{\text{HCl}}^3 \cdot A_{\text{Cr}}}{A_{\text{H}_2} \cdot A_{\text{CrCl}_2}}$$

Cr(固)和 CrCl₂(固)的活度均为 1，因为这些物质都处于标准状态。

$$R_T \ln \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{H}_2}} = -14,800 \text{ 卡 (在 } 800^{\circ}\text{C 或 } 1073^{\circ}\text{K)}$$

$$(d) \log \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{H}_2}} = -3.017$$

如果还原系统的总压力为 1 大气压，则

$$(e) P = 1 = P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}$$

把(d)和(e)作为联立方程解之，即得：

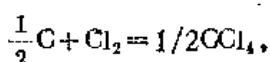
$$P_{\text{HCl}} = 0.031 \text{ 大气压,}$$

$$P_{\text{H}_2} = 0.969 \text{ 大气压。}$$

如果把 HCl 在还原气体中的数量借供给新而干燥的氢并不停地将其除去使保持低于 3.1%， ΔG 将是负值而还原反应即能自发地进行。

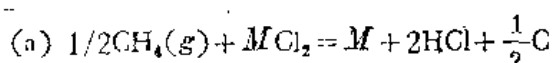
碳和甲烷还原：

碳是金属氧化物最有用的还原剂之一，但对氯化物的还原无济于事。这个结论是基于



的自由能在图中的位置处于除 AuCl 以外所有金属氯化物曲线以上。碳对氯的亲合力是如此之小，以致在 475°C 时 CCl₄ 生成标准自由能即等于零，在这种温度以上 CCl₄ 即分解为碳和氯。

甲烷被称为是金属氯化物的实用的还原剂[14,15]。但是，甲烷的使用应当认为是实现氯化物氢还原的变通（或者便宜）方法。当加温至远超过 600°C 以上时，甲烷即不稳定并分解为氢和碳。金属氯化物用甲烷还原的产物经常余有固体碳，并無氯化碳的生成。由甲烷产生的氢与金属氯化物的氯和普通氢还原一样结合为 HCl：



甲烷的生成标准自由能列为表 1。

甲烷的生成标准自由能 [3]

表 1

$1/2C(固) + H_2 = 1/2CH_4(气)$	
$^{\circ}C$	ΔG°
25	-6,070
727	+2,305
1,027	+6,250

甲烷还原反应(a)的标准自由能, 由 $2HCl$ 的 ΔG° 减去金属氯化物的 ΔG° 和 $1/2CH_4$ 的生成 ΔG° 求之 (所有 ΔG° 由圖 1 量出)。在那些 $1/2CH_4$ 所生成 ΔG° 为負值的溫度下, 甲烷的还原能力較純氫为小, 而 $\Delta G^{\circ} \frac{1}{2}CH_4$ 为正值时則較純氫略大。使用甲烷的缺点是碳会沾污还原的金属。

电解还原:

金属氯化物还原所需要的自由能可以由电解过程来供給, 以代替由 H_2 生成 HCl 所产生的自由能。公式(3)給出了各有关变数的关系。用电能还原較化学方法具有一个重要的优点, 即电解的还原作用力是無限制的; 甚至最稳定的氯化物如 $NaCl$ 在应用足够大的电压下也可电解以产出金属鈉和氯气。因此, 熔融氯化物的电解是生产活性金属, 如鎂、鈉、鈣、鋰和銻等的主要方法 [16]。

对純的熔融氯化物的电解以产出在 1 个大气压下的氯和純金属, 圖 1 和 1A 可直接給出在任何溫度下有关电解的可逆分解电压, 因为所有物質是处于标准状态的。如果在 $500^{\circ}C$ 来电解純 $PbCl_2$ 液体, 圖 1 指出可逆分解电压为 1.27 伏。

当电解中各物質不是处于标准状态时, 为了找出可逆分解电

压(E)就必须作出适当的活度校正。 E 和 E° 成如下关系:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_D^d \cdot A_K^c}{A_B^b \cdot A_C^c} \quad (5)$$

式中 R ——气体常数, 以每 $^\circ\text{C}$ 每克分子焦耳表之。

在大多数熔融氯化物的工业电解方法中, 电解液为几种氯化物的溶液, 各种添加物用来降低熔点并增加导电率。在这种情况下, 被电解的氯化物的活度小于1, 所以必须用公式(5)来计算 E 。

工业上生产金属实用的电压, 由于几种原因, 大大高于可逆分解电压。电解槽的内阻所产生的电压降, 在某些情况下可能大到5伏特。电极反应可引起“超电压”或“极化作用”, 从而使槽电压升高。所有这些影响都是速率现象, 与电解的电流密度有关, 不能借反应平衡的研究作出解释。

在两种氯化物熔融溶液内, 如 $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2$, 可用电解获得两金属的分馏分离。在图1和1A中两氯化物曲线相隔越远, 这种分离将越成功。得罗斯伯克(17)从一种 $\text{PbCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{NaCl}$ 电解液内在 540°C 借调整槽电压不使超过1.6伏特, 能够得到接近100%回收率的铅(含0.1%Zn)。铅全部电积之后, 接着提高槽电压可还原其中的锌。图1曲线指出这种分离的可能性。在 540°C 时,

$$E^\circ(\text{对PbCl}_2) = 1.25 \text{ 伏}$$

$$E^\circ(\text{对ZnCl}_2) = 1.59 \text{ 伏}.$$

如果作为第一级近似忽略了活度的校正, 那末当槽电压达到1.25时, 铅即应开始电积, 而纯锌在槽电压升至1.59伏以前则不能析出(得罗斯伯克的1.6伏包括所用电解槽的内阻上的电压降)。对这种系统更精确的分析, 就必须考虑到氯化物熔体内各活度值。

用其他金属还原氯化物:

以金作为其他金属氯化物还原剂的实际应用是目前许多文献