

HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

WF



湿法冶金过程

张树刚 刘永清 编著 冶金工业出版社

湿法冶金过程

HYDROMETALLURGICAL
PROCESSES

钟竹前 梅光贵 编著
Zhong Zhuqian Mei Guanggui

中南工业大学出版社

湿法冶金过程

钟竹前 梅光贵 编著

责任编辑 刘楷英

*

中南工业大学出版社出版发行
湖南省地质测绘印刷厂印装
湖南省新华书店经销

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.5625 字数: 250千字

1988年6月第1版 1988年6月第1次印刷

印数: 0001—3000

*

ISBN 7-81020-150-6/TF·009

前 言

本书系作者在赵天从、傅崇说两位教授指导下，在多年从事湿法冶金教学和科研实践的基础上而编著的，供最近应邀赴泰国讲学进行学术交流之用。其内容为重金属湿法冶金的全过程，着重阐明浸出、净化、电解三个过程的基本原理和技术条件，同时也介绍了十一种常用金属的湿法冶金工业实践。大多数内容取自作者曾主笔的教学用书、讲义和讲稿，已经过了多年的教学实践应用，并补充了新的内容。

书中第三章的“离子同时放电”和“电结晶过程”由钟少林编写。

本书编著过程，始终得到中南工业大学的校领导、冶金系领导以及重冶研究室领导的鼓励和同志们的支持，在此一并表示谢意。

由于作者水平有限，时间仓促，书中难免有不足和错误之处，敬请广大读者批评指正。

中南工业大学

钟竹前 杨克贵

1988.2.20

目 录

第一章 湿法冶金浸出过程	(1)
第一节 物质在水溶液中的稳定性	(1)
第二节 金属和氧化矿的浸出过程	(16)
第三节 金属硫化矿的浸出	(58)
第二章 浸出液的净化过程	(97)
第一节 水解净化法	(97)
第二节 硫化沉淀法	(104)
第三节 置换沉淀法	(112)
第四节 离子浮选法	(121)
第五节 离子交换法	(124)
第六节 有机萃取法	(133)
第七节 高压氢还原	(155)
第三章 电解过程	(175)
第一节 概 论	(175)
第二节 浓差极化	(179)
第三节 电化学极化	(190)
第四节 阴极过程	(198)
第五节 电结晶过程	(214)
第六节 阳极过程	(224)
第七节 电流效率、槽电压、电能效率与电能消耗	(234)
第四章 湿法冶金实践	(248)
第一节 铜的湿法冶炼	(248)
第二节 锌的湿法冶炼	(254)
第三节 镍的湿法冶炼	(257)
第四节 钴的提取	(264)

第五节	粗铅及锡的电解精炼	(268)
第六节	铋的湿法冶炼	(272)
第七节	汞的湿法冶炼	(277)
第八节	镉的湿法冶炼	(279)
第九节	钨的冶炼	(281)
第十节	锰的冶炼	(286)
参考文献	(292)
CONTENTS	(298)

第一章 湿法冶金浸出过程

整个湿法冶金基本上可概括为三个过程：①浸出——用溶剂使矿石中有价元素转入水溶液；②净化——除去浸出液中有害杂质；③电解——包括电积和电解精炼。从净化液中沉出纯净金属称电积；由粗金属阳极溶解和阴极沉积纯金属的过程称电解精炼。

湿法冶金过程都是靠创造条件来控制物质在溶液中的稳定性。例如，浸出过程就是靠加入某种溶剂溶解矿物，使金属离子稳定在溶液中。而沉积过程则要求创造条件使金属离子在溶液中不稳定，例如，加入某种试剂（如氢），或者在电极上施加电位通以电流等，而使金属沉积析出。

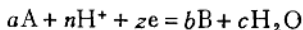
第一节 物质在水溶液中的稳定性

物质在水溶液中的稳定程度主要决定于溶液的pH值，电位 φ 以及反应物质的活度 a 。

现代湿法冶金已广泛使用 φ -pH图来分析各过程的热力学条件。下面将简要地按常温（25℃）和高温两种情况来说明一下固液间多相反应的自由焓变化和平衡式，借以绘制和应用 φ -pH图。

一、常温金属(Me)-H₂O系的电位(φ)-pH图(25℃)

所有湿法冶金的化学反应都可用下列通式表示



这里有下列 [I]， [II]， [III] 三种情况。

[I]。有 z 个电子迁移， φ 与pH无关的氧化-还原反应，其反应的自由焓变化为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (\text{取 } a_{H_2O} = 1)$$

这时自由焓变化转变为对外所作的最大有用电功,因为氢标为零,式中可用 φ 代替电动势 E

$$-z\varphi F = -z\varphi^\circ F + RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT \times 2.303}{zF} \log \frac{a_A^a}{a_B^b}, \text{ 当 } 25^\circ\text{C} \text{ 时}$$

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{1.987 \times 298 \times 2.303}{z \times 23060} \log \frac{a_A^a}{a_B^b}$$

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad [I]$$

在 [I] 反应中又有简单电极和离子之间电极反应的两种情况。

对于简单电极反应, $\text{Me}^{2+} + ze = \text{Me}$, 其电位可用下式表示

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.0591}{z} \log a_{\text{Me}^{2+}} \quad (\text{因为 } a_{\text{Me}} = 1)$$

式中 z 为电子迁移数, $a_{\text{Me}^{2+}}$ 为金属离子的活度, φ° 为标准电极电位。

φ° 值可由反应标准自由焓变化 ΔG° 导出

$$\Delta G^\circ = -zF\varphi^\circ$$

因此, 在知道了 ΔG° 以后, 就可算出 φ° 。

例如对于电极反应 $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$ ①

$$\Delta G^\circ = G_{\text{Fe}}^\circ - G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0 - (-20.3) = +20.3 \text{ 千卡}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = \frac{-20300}{2 \times 23060} = -0.44 \text{ 伏}$$

即

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ = -0.44 + 0.0295 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

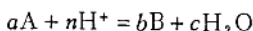
对于离子之间的电极反应，例如



类似地可导出 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.7706$ 伏

所以 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.7706 + 0.0591 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$

[II] . 无电子迁移，而离子活度只与pH有关的反应



这时 $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot a_{\text{H}^+}^n} = 0$

即 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_B^b}{a_A^a \cdot a_{\text{H}^+}^n}$

令 $a_B = a_A = 1$

$$\Delta G^{\circ} = -1.987 \times 298 \times 2.303 n \text{pH}^{\circ} = -1364 \text{pH}^{\circ}$$

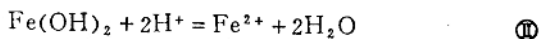
这时pH[°]叫标准pH，pH[°]数值为

$$\text{pH}^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{n1364}$$

反应 [II] 的平衡条件是

$$\text{pH} = \text{pH}^{\circ} - \frac{1}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad \text{[III]}$$

例如对于下列反应



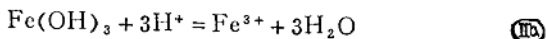
$$\Delta G^{\circ} = G_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 2G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - G_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^{\circ} - G_{\text{H}^+}^{\circ}$$

$$= -20300 + 2(-56690) - (-115570) - 0 = -18110 \text{ 卡}$$

$$\text{pH}^\circ = -\frac{-18110}{2 \times 1364} = 6.64$$

$$\text{pH} = 6.64 - \frac{1}{2} \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$

类似可求出下列反应的 pH° 和 pH 为

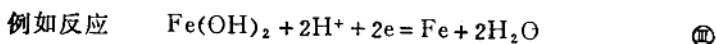


$$\text{pH}^\circ = 1.617, \text{pH} = 1.617 - \frac{1}{3} \log a_{\text{Fe}^{3+}}$$

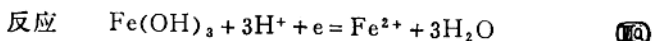
[II] . 有电子迁移, 而 φ 与 pH 有关的氧化还原反应, 反应的电极电位为

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{n}{z} \times \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + \frac{2.303RT}{zF} \log \frac{a_A^a}{a_B^b}$$

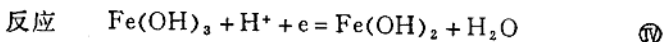
$$25^\circ\text{C} \text{ 时 } \varphi = \varphi^\circ - \frac{n}{z} 0.0591 \text{pH} + \frac{0.0591}{z} \log \frac{a_A^a}{a_B^b} \quad \text{[II]}$$



$$\varphi = -0.047 - 0.0591 \text{pH}$$



$$\varphi = 1.057 - 0.1773 \text{pH} - 0.0591 \log a_{\text{Fe}^{2+}}$$



$$\varphi = 0.271 - 0.0591 \text{pH}$$

所以对于一个简单的 $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ 系

[I] 类反应 $\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$, 平衡条件是

$$\varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{0.0591}{z} \log a_{\text{Me}^{2+}} \quad \text{[I]}$$

[II] 类反应 $\text{Me}(\text{OH})_n + n\text{H}^+ = \text{Me}^{n+} + n\text{H}_2\text{O}$, 平衡条件是

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_2^\circ - \frac{1}{n} \log a_{\text{Me}^{n+}} \quad [\text{II}]$$

[III]类反应 $\text{Me}(\text{OH})_n + n\text{H}^+ + ne = \text{Me} + n\text{H}_2\text{O}$

平衡条件是 $\varphi_3 = \varphi_3^\circ - 0.0591\text{pH} \quad [\text{III}]$

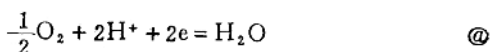
有关简单Me-H₂O系的 φ° , pH^o数值列举在表1-1中。

表1-1 有关Me-H₂O系 φ° -pH^o数值

Me ⁿ⁺ -Me	Me(OH) _n	φ_3°	φ_1°	pH ₂ ^o
Ag ⁺ -Ag	Ag ₂ O	1.173	0.7991	6.32
Cu ²⁺ -Cu	Cu(OH) ₂	0.609	0.337	4.60
BiO ⁺ -Bi	Bi ₂ O ₃	0.370	0.320	2.57
AsO ⁺ -As	As ₂ O ₃	0.234	0.254	-1.02
SbO ⁺ -Sb	Sb ₂ O ₃	0.152	0.212	-3.05
Tl ⁺ -Tl	Tl(OH)	0.483	-0.336	13.90
Pb ²⁺ -Pb	Pb(OH) ₂	0.242	-0.126	6.23
Ni ²⁺ -Ni	Ni(OH) ₂	0.110	-0.241	6.09
Co ²⁺ -Co	Co(OH) ₂	0.095	-0.277	6.30
Cd ²⁺ -Cd	Cd(OH) ₂	0.022	-0.41	7.20
Fe ²⁺ -Fe	Fe(OH) ₂	-0.047	-0.44	6.64
Sn ²⁺ -Sn	Sn(OH) ₂	-0.091	-0.136	0.75
In ³⁺ -In	In(OH) ₃	-0.173	-0.342	3.00
Zn ²⁺ -Zn	Zn(OH) ₂	-0.417	-0.763	5.85
Cr ²⁺ -Cr	CrO	-0.588	-0.913	5.50
Mn ²⁺ -Mn	Mn(OH) ₂	-0.727	-1.180	7.65

在湿法冶金中不用说人们要注意到水的稳定性问题。水本身仅仅是在一定电位和pH条件下才是稳定的。

水稳定的上限是析出氧，其稳定程度由下式确定



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 - 0.0591\text{pH} \quad (\text{当 } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ 大气压})$$

水的稳定下限是析出氢，其稳定程度由下式确定



$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - 0.0591\text{pH} \quad (\text{当 } p_{\text{H}_2} = 1 \text{ 大气压})$$

根据表1-1所列上述[I] [II] [III]反应的 φ° 、 φ° 、 pH_2° 值，如果还运用前面所列的⑨ ⑩ ⑪ 及⑫反应的 φ° 和 pH° 值，我们就可以作出一个完整的Fe-H₂O系的 φ -pH图（注意这里均假定，除H⁺外，其他物质活度都等于1）。见图1-1。在电位 φ -

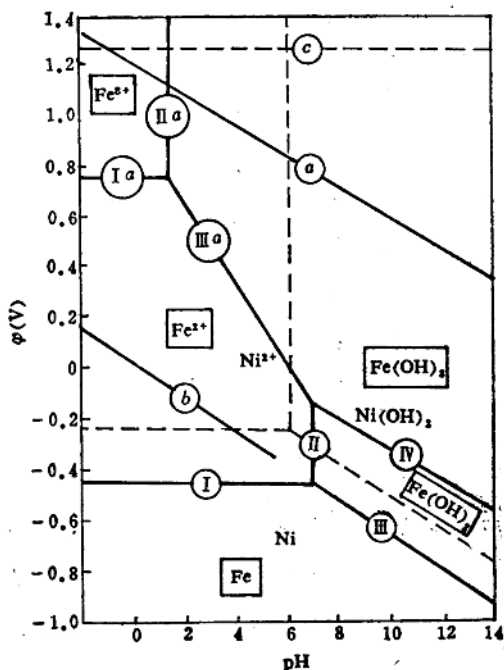


图1-1 Fe-H₂O系 φ -pH图 (25°C, a=1)

pH图中一般都绘有标志着水稳定性的④(O₂)线和⑥(H₂)线。

究竟Me-H₂O系φ—pH图有什么用途呢？现作如下说明。

从图1-1看出，图中① ② ③线将整个Me-H₂O系划分为Meⁿ⁺，Me(OH)₂和Me三个区域。而这三个区域也就构成了湿法冶金中的浸出、净化和电积过程所要求的稳定区域。

湿法冶金的浸出过程就是创造条件使有价金属进入到Meⁿ⁺区域。例如，对于金属铜或镍，就需要使用氧化剂②线，使金属Cu或Ni通过①线氧化成Cu²⁺和Ni²⁺而稳定在Cu²⁺区和Ni²⁺区。对于氧化锌，就需要增加酸度，使溶液酸度超过③线而进入Zn²⁺区。

净化中广泛采用的水解法，就是调节溶液中的pH使主体金属离子不水解，而杂质金属离子因为pH超过了③线而呈Me(OH)₂沉淀析出。例如，为了除掉Fe²⁺，水解净化的pH只能在Ni²⁺的pH₂⁰ = 6.09以下进行，但是Fe²⁺的pH₂⁰ = 6.64比Ni²⁺的还大，因此，为了除去Fe²⁺，必需使用氧化剂O₂(②线)或者Cl₂(③线)，φ_{Cl₂/Cl⁻} = 1.39伏)使Fe²⁺通过③线氧化成Fe³⁺，随后加中和剂到pH超过pH⁰ = 1.617而转入Fe(OH)₃区。

电积过程就是创造条件使Meⁿ⁺不稳定而转入Me区。例如，从水溶液中电积镍，就是借在电极(阴极)上施加电位，使Ni²⁺通过①线还原成金属镍。从图1-1看出，反应⑥(析出H₂)与反应①(析出金属Ni)将发生竞争。从电位上看，当pH低时将析出氢，当pH高时将有利于析出金属镍，因此镍电解采用了近中性的电解液进行隔膜电解。

二、高温Me-H₂O系的φ_T—pH_T图

目前湿法冶金正朝着高温方向发展，随着温度的升高，物质稳定性的φ_T和pH_T较之常温的φ₂₅和pH₂₅将发生显著迁移。

1. 物质在高温水溶液中的稳定性

1) 高温φ_T⁰和pH_T⁰的计算

任何化学反应系统的热焓变化dΔH⁰为

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ dT$$

如果把由298K变化到TK温度范围内的热容变化视为一平均恒定值, $\Delta \bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T$, 便可积分得到

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta \bar{C}_p^\circ (T - 298) \quad (1)$$

化学反应的熵变化 $d\Delta S^\circ = \Delta \bar{C}_p^\circ \frac{dT}{T}$, 类似积分得

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta \bar{C}_p^\circ \ln \frac{T}{298} \quad (2)$$

(1) - T × (2) 便得到

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ = & \Delta G_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ (T - 298) + \Delta \bar{C}_p^\circ [(T - 298) \\ & - T \ln \frac{T}{298}] \end{aligned} \quad (3)$$

根据(3)式, 对于氧化还原系统, 任何温度的 φ_T° 为

$$\begin{aligned} \varphi_T^\circ = & \varphi_{298}^\circ + \frac{(T - 298)\Delta S_{298}^\circ}{Fz} \\ & - \frac{(T - 298) - T \ln \frac{T}{298}}{F} \times \frac{\Delta \bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T}{z} \end{aligned} \quad (4)$$

式中 F 为法拉第常数, z 为电子迁移数。

对于溶解-沉淀反应系统, 高温 pH_T° 为

$$\begin{aligned} \text{pH}_T^\circ = & \frac{298}{T} \times \text{pH}_{298}^\circ + \frac{(T - 298)}{2.303 \times RT} \times \frac{\Delta S_{298}^\circ}{n} \\ & - \frac{(T - 298) - T \ln \frac{T}{298}}{2.303RT} \times \frac{\Delta \bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T}{n} \end{aligned} \quad (5)$$

式中 n 为参与反应的 H^+ 数。

当温度固定时，根据(4)、(5)式我们便可以计算得到湿法冶金常用温度的标准公式：

$$40^{\circ}\text{C} \quad \text{pH}_{\text{T}}^{\circ} = 0.9521\text{pH}_{298}^{\circ} + 0.01047 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.0002592 \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{n} \quad (6)$$

$$80^{\circ}\text{C} \quad \text{pH}_{\text{T}}^{\circ} = 0.8441\text{pH}_{298}^{\circ} + 0.03405 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.002995 \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{n} \quad (7)$$

$$100^{\circ}\text{C} \quad \text{pH}_{\text{T}}^{\circ} = 0.7989\text{pH}_{298}^{\circ} + 0.04394 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.005124 \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{n} \quad (8)$$

$$200^{\circ}\text{C} \quad \text{pH}_{\text{T}}^{\circ} = 0.6299\text{pH}_{298}^{\circ} + 0.08085 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{n} + 0.02013 \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{n} \quad (9)$$

$$40^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{\text{T}}^{\circ} = \varphi_{298}^{\circ} + 0.0006506 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{z} + 0.00001562 \frac{\Delta \bar{C}_p^{\circ}}{z} \quad (10)$$

$$80^{\circ}\text{C} \quad \varphi_{\text{T}}^{\circ} = \varphi_{298}^{\circ} + 0.002385 \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{z}$$

$$+ 0.0002099 \frac{\Delta \bar{C}_p^\circ}{z} \quad (11)$$

$$100^\circ\text{C} \quad \varphi_T^\circ = \varphi_{298}^\circ + 0.003253 \frac{\Delta S_{298}^\circ}{z} \\ + 0.0003795 \frac{\Delta \bar{C}_p^\circ}{z} \quad (12)$$

$$200^\circ\text{C} \quad \varphi_T^\circ = \varphi_{298}^\circ + 0.007589 \frac{\Delta S_{298}^\circ}{z} \\ + 0.001891 \frac{\Delta \bar{C}_p^\circ}{z} \quad (13)$$

从上列(6)~(13)式可看出, 当温度在80°C以下, 平均热容变化 $\Delta \bar{C}_p^\circ$ 对 pH_T° 和 φ_T° 影响很少, 可忽略不计。当温度在80°C以上, 特别是100°C以上, 为精确计算起见, 必需考虑 $\Delta \bar{C}_p^\circ$ 值的影响。

2) $\Delta G_{298}^\circ, \Delta S_{298}^\circ$ 和 $\Delta \bar{C}_p^\circ$ 值

关于(6)~(13)式中的 φ_{298}° 和 pH_{298}° 值, 一律按 Latimer的 G_{298}° 值[13]计算

$$-n1364\text{pH}_{298}^\circ = \Delta G_{298}^\circ = -z \times 23060 \times \varphi_{298}^\circ \quad (14)$$

(对于溶解沉淀反应) (对于氧化还原反应)

式中 n 和 z 分别为反应系统参与反应的 H^+ 数和电子迁移数。

文献[13]中没有的 G_{298}° , 则取自专题文献。

例如下列物质的 G_{298}° (千卡/克分子)为

物 质	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	FeOOH	FeAsO_4
G_{298}°	-794.04	-117.2	-182.13

关于 ΔS_{298}° 也一律按Latimer的 S° 值计算，见文献[13]。

对于平均热容 $\bar{C}_p^\circ \Big|_{T_1}^T$ ，拟分别按两种情况进行估算：中性物质平均热容 \bar{C}_p° 和离子平均热容 \bar{C}_p° 。

①中性物质平均热容 \bar{C}_p°

一般中性物质的热容可用下列通式表示

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}$$

$C_p^\circ dT = adT + bTdT + cT^2dT + c'T^{-2}dT$ ，积分得

$$\begin{aligned} \bar{C}_p^\circ \Big|_{T_1}^{T_2} &= a \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} + \frac{T_2^2 - T_1^2}{2(T_2 - T_1)} + \frac{c'}{T_2 T_1} + \\ &+ \frac{c}{3} (T_2^3 + T_2 T_1 + T_1^3) \end{aligned}$$

当温度 T 一定时，便可把上式简化为(对于反应的平均热容变化)：

$$\begin{aligned} \text{当 } 100^\circ\text{C} \quad \Delta \bar{C}_p^\circ &= \Delta a + 0.3355 \times 10^3 \Delta b + 1.13 \times 10^5 \Delta c \\ &+ 0.9 \times 10^{-5} \Delta c', \text{ 对于某物质式中不用 } \Delta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{当 } 200^\circ\text{C} \quad \Delta \bar{C}_p^\circ &= \Delta a + 0.3855 \times 10^3 \Delta b + 1.512 \times 10^5 \Delta c \\ &+ 0.71 \times 10^{-5} \Delta c'. \end{aligned}$$

利用上列式，并取文献[105]Fe₂O₃的热容温度系数，便可以计算出100℃Fe₂O₃的 \bar{C}_p° 值，为25.76卡/度。

②离子平均热容 \bar{C}_p°

离子平均热容可用Criss相应原理求得。试验证实，对于同类离子，温度 t 时的绝对熵值与参比温度25℃时的绝对熵值成正比