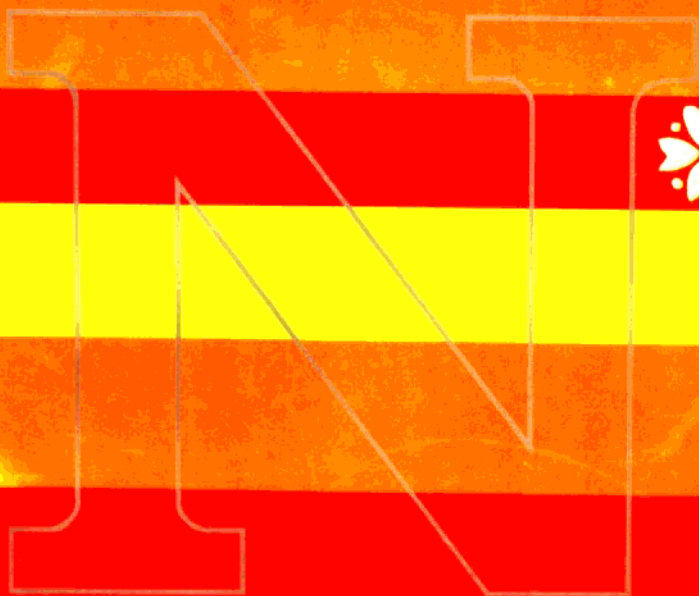


NEW TECHNOLOGY IN HYDROMETALLURGY



湿法冶金新工艺

梅光贵 钟竹前 编著
中南工业大学出版社

湿法冶金新工艺

NEW TECHNOLOGY
IN HYDROMETALLURGY

梅光贵 钟竹前 编著

中南工业大学出版社

【湘】新登字 010 号

湿法冶金新工艺

梅光贵 钟竹荫 编著

责任编辑:秦瑞卿

中南工业大学出版社出版发行
核工业中南230研究所印刷厂印装
湖南省新华书店经销

开本:850×1168 1/32 印张:12.5 字数:319千字

1994年12月第1版 1994年12月第1次印刷

印数:0001 2000

ISBN 7-81020-723-7/TF·029

定价:15.00元

本书如有印装质量问题,请直接与生产厂家联系解决

内 容 简 介

本书论述了重金属- MnO_2 同槽电解, 杂铜直接电解以及介绍了有关矿物与软锰矿直接浸出、溶液净化与金属锰、锌电解等共 28 篇论文, 第 4 篇提供了有关湿法冶金重要的热力学数据。该书既有理论又有实践, 内容系统而新颖, 是一本对科研、教学和生产具有指导意义的专著。

目 录

第一篇 金属-二氧化锰($\text{Me}-\text{MnO}_2$)同槽电解的研究

- 钟竹前 梅光贵(1)
- 1 铜、锌、镍-二氧化锰同槽电解的研究..... (1)
 - 2 铜-二氧化锰同槽电解的国内外动态
及新工艺过程的理论分析..... (12)
 - 3 铜、锰浸出、净化 $\text{Cu}-\text{MnO}_2$ 同槽电解新工艺..... (41)
 - 4 铜-二氧化锰同槽电解新工艺全流程半工业性试验研究
..... (56)
 - 5 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 同槽电解工业试验研究..... (67)
 - 6 从废电池及镀锌渣综合回收锌及二氧化锰的研究
..... (80)
 - 7 氯盐溶液 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 同槽电解过程的研究..... (95)
 - 8 镍-二氧化锰同槽电解新工艺研究..... (102)
 - 9 镉-二氧化锰同槽电解新工艺..... (112)
 - 10 硫化锰矿与软锰矿直接浸出, $\text{Mn}-\text{MnO}_2$ 同槽电解研究
..... (127)

第二篇 杂铜直接电解研究..... 梅光贵 钟竹前(149)

- 11 杂铜直接电解新工艺的探讨..... (149)
- 12 黄杂铜处理新工艺研究..... (155)
- 13 紫铜米直接电解半工业试验研究..... (163)
- 14 空气氧化溶铜的动力学规律..... (173)

- 15 从含铜镍锌再生金属电解废液中
分离 Ni^{2+} 与 Zn^{2+} 的新方法 (184)

第三篇 湿法冶金有关浸出、净化或电解的研究

- 梅光贵 钟竹前(194)
- 16 软锰矿氧化浸出自然铜精矿的研究 (194)
- 17 硫化铜精矿与软锰矿同槽浸出的研究 (211)
- 18 锌、锰硫酸盐溶液的深度净化 (226)
- 19 高锰硫酸锌溶液电解金属锌研究 (236)
- 20 酸性条件下 ZnS 氧化浸出过程动力学研究 ... (247)
- 21 氯盐溶液预氧化—针铁矿除铁过程的研究 (256)
- 22 金属锰电解过程的电化平衡 (263)
- 23 金属锰电解的电流效率分析 (269)
- 24 湿法制取活性氧化锌与化学二氧化锰新工艺研究
..... (278)
- 25 元素硫在 $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_4$ 溶液中溶解的研究 (293)
- 26 软锰矿与硫铁矿直接浸出制备硫酸锰新工艺研究
..... (298)
- 27 用硫酸亚铁和软锰矿直接浸出生产
硫酸锰、电解金属锰及电解二氧化锰 (316)
- 28 用氧化锰矿湿法直接浸出生产金属锰与
电解二氧化锰的新工艺研究 (320)

第四篇 有关重要的热力学数据

- 钟晖 钟少林 梅光贵 钟竹前(326)
- 表1 物质在水溶液中的热力学数据 (327)
- 表2 水溶液中离解平衡的热力学数据 (328)
- 表3 氨配合物的离解常数 (329)
- 表4 氯化物配合物的离解常数 (332)

表 5	氟化物配合物的离解常数	(336)
表 6	碘化物配合物的离解常数	(337)
表 7	氟化物配合物的离解常数	(339)
表 8	硫脲配合物的离解常数	(341)
表 9	$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系高温平衡常数 ...	(342)
表 10	$\text{Ni-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系高温平衡常数	(343)
表 11	$\text{Co-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系高温平衡常数	(344)
表 12	水溶液中金属氯化物络合物的高温离解常数	(345)
表 13	矿物及有关物质的热力学性质	(346)
表 14	有关难溶化合物的 K_{sp} 值	(385)
参考文献		(387)

第一篇 金属—二氧化锰

同槽电解的研究

钟竹前 梅光贵

1 铜、锌、镍—二氧化锰 (Me-MnO₂)

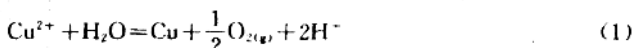
同槽电解的研究

钟竹前 梅光贵 蔡传基 汤祖尧 刘荣义

1.1 概述

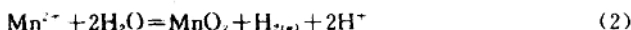
在水溶液电解生产中,通常采用两种不同的电极:

1) 用惰性阳极电解产生金属 (Cu, Zn, Ni 等), 如电解铜时,



施于阳极的电压 (1.8V) 主要耗于析氧, 槽压 2V。一吨电铜电耗 > 2007kWh, 而且析氧导致严重酸雾。

2) 化工生产中用惰性阴极电解 MnO₂



施于阴极的电压主要耗于析氢, 槽压达 3V。一吨 MnO₂ 电耗约 2539kWh, 析氢也导致酸雾严重, 其反应如下:



为克服上述单独电解金属和单独电解 MnO₂ 中电耗大、酸雾严重等缺点, 自 1980 年开始, 作者进行了 Me-MnO₂ 同时电解的试验。并先后与大宝山矿、开封炼锌厂、成都电冶厂等单位合作,

完成了 Cu-MnO₂ (1982~1983), Zn-MnO₂ (1983~1985), Ni-MnO₂ (1983), Mn-MnO₂ (1984), Cd-MnO (1986) 同槽电解试验。其中 Cu-MnO₂ 和 Zn-MnO₂ 同槽电解完成了半工业试验, 获得了良好的试验结果。

1) 在同一电解槽中获得两种优质产品, 一级电铜、电锌和 γ 型 MnO₂, 产品比 Cu : MnO₂ = 1 : 1.2, Zn : MnO₂ = 1 : 1.3;

2) 较之单独电解铜、锌和单独电解 MnO₂, 同槽电解可节电 52.5% 和 57.5%;

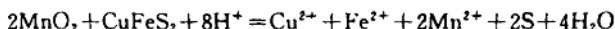
3) 氧和氢的析出减少 83~86%。

扩大的实验室试验证实, Ni-MnO₂, Mn-MnO₂ 和 Cd-MnO₂ 同槽电解节电率也是 50~60%。本文拟结合所取得的 Me-MnO₂ 同槽电解试验结果作某些理论分析。

1.2 Me-MnO 同槽电解的新液制备

1.2.1 Cu-MnO₂ 新液的制备

文献中报导过用 MnO₂ 矿浸出硫化铜矿的方法。我国铜矿主要为黄铜矿型, 用 MnO₂ 同时浸出时, 其结果是需要净化大量的铁以及溶液贫铜,



为了铜铁分离, 在 Cu-MnO₂ 试验中采用硫酸化焙烧 (560°C) 铜精矿, 随后, 将铜焙砂和碳酸锰矿浸出制液。这样由于锰矿中钙镁耗酸不仅克服了湿法炼铜中的酸膨胀现象, 还解决了充分利用我国的贫锰矿资源问题。至于磨浮 Cu₂S 精矿, 由于含铁低, 可与 MnO₂ 矿同时浸出。

1.2.2 Zn-Mn 新液的制备

1) 硫化锌精矿和软锰矿同时浸出。这是国外一致介绍的方法,

它具有省掉焙烧工序, 避免 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 生成等优点。试验证实, 将锌精矿细磨到 200 目, 采用 L 和 F 促进剂等条件, 锌、锰浸出率在 97% 和 96% 以上, 但流程中存在着去铁中和剂来源和从浸出渣中提硫等问题。

2) 碳酸锰矿和锌焙砂同时浸出。这是与开封炼锌厂合作时所采用的方法。它可充分利用该厂现有焙烧设备, 解决了除铁中和剂及硫的回收问题, 同时又是综合利用我国地方富饶贫锰矿资源的一个好途径。

1.2.3 Ni-Mn 新液的制备

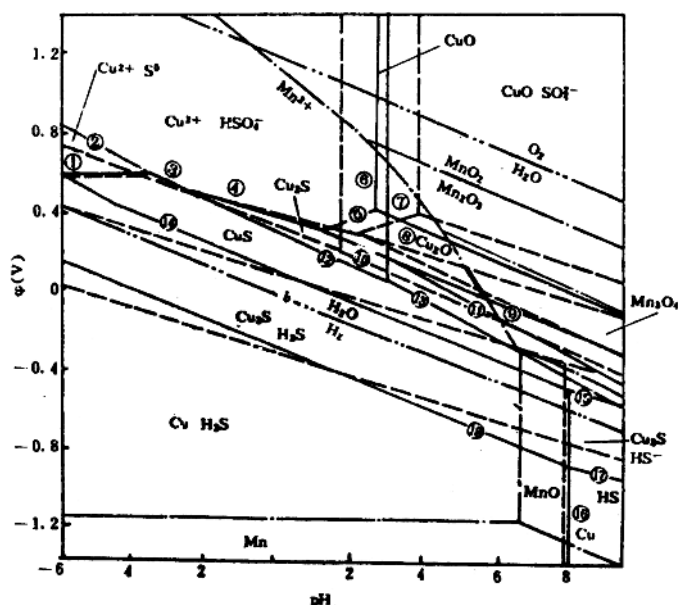


图 1.1 Cu-S-H₂O 系与 Mn-H₂O 系 φ-pH 图 (α=1)

— Cu-S-H₂O 系 100°C --- Cu-S-H₂O 系 25°C

- · - Mn-H₂O 系 100°C

采用 Ni_3S_2 精矿与 MnO_2 矿直接浸出制取新液进行同槽电解，较之常规硫化镍阳极电解法，可省掉磨浮、熔炼等工序；较之新近芬兰出现的金属化镍铈浸出-不溶阳极电解法，可强化浸出过程（只需两段），也无需高压溶浸。

为了阐明同时浸出的热力学原理，基于文献的方法计算，绘制了 Mn^{2+} - CO_2 - H_2O 系和 Zn^{2+} - CO_2 - H_2O 系 $\lg[\text{Me}^{2+}]_i$ -pH 图，以及 Cu - S - H_2O 系（图 1.1）， Zn - S - H_2O 系， Ni - S - H_2O 系 φ -pH（图 1.2）。

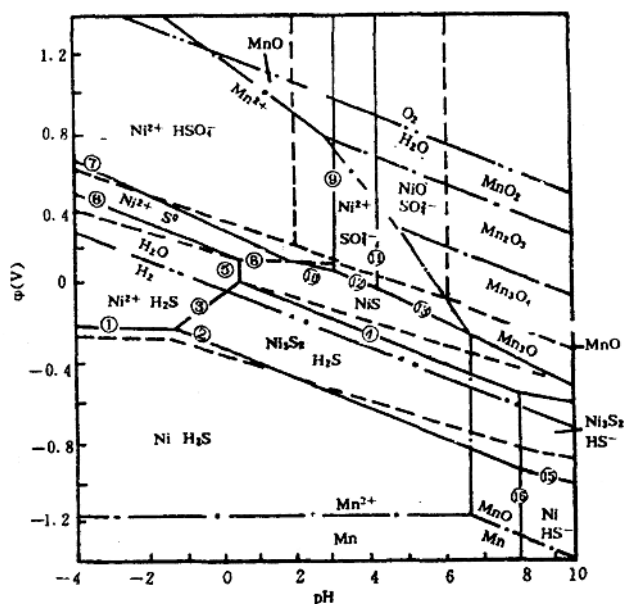


图 1.2 Ni - S - H_2O 系与 Mn - H_2O 系 φ -pH 图 (298K 373K)

— Ni - S - H_2O 系 100°C --- Ni - S - H_2O 系 25°C

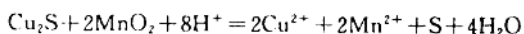
··· Mn - H_2O 系 100°C

由图可以看出随着 CO_2 总浓度 α 的降低， MnCO_3 和 ZnCO_3

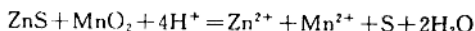
的稳定区减小,这就说明适当的浸出时间(3~4h),使 CO_2 尽量逸出,并保持10~15g/L终酸($\text{pH}=1\sim 1.5$),就可使锰、锌不生成碳酸盐的随渣损失。

还可以看出, Cu_2S 通过沿图1.1中14线转变为 CuS , ZnS 直接转变为元素硫和锌离子, Ni_3S_2 通过沿图1.2中4线氧化为 NiS 。

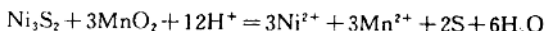
软锰矿(MnO_2)在高电位下, Cu_2S 、 ZnS 、 Ni_3S_2 按如下反应被氧化浸出:



$$\varphi_{25}^{\circ} = 0.668\text{V}, \varphi_{100}^{\circ} = 0.616\text{V}$$



$$\varphi_{25}^{\circ} = 0.964\text{V}, \varphi_{100}^{\circ} = 0.916\text{V}$$



$$\varphi_{25}^{\circ} = 0.132\text{V}, \varphi_{100}^{\circ} = 1.064\text{V}$$

上述反应在25℃和100℃下均具有巨大的电化势。

试验证实,细磨 Cu_2S 精矿很容易与软锰矿作用,在95℃下浸出3~4h,铜浸出率可达98%以上。

对于硫化锌精矿和软锰矿的浸出,我们实测了95℃和85℃下锌的浸出率 α - t 的关系,证明符合缩小核模型速度公式:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = k \cdot t$$

95℃下, $k_{95} = 0.0255\text{h}^{-1}$; 85℃下, $k_{85} = 0.0112\text{h}^{-1}$ 。相应的反应表面活化能为90.37kJ/mol。在85℃~90℃温度范围内,反应的温度系数为2.282,表明该反应具有明显的化学反应特征,也说明采用近沸腾的浸出温度是必要的。

我们也研究了 Ni_3S_2 与 MnO_2 同时浸出的机理,表明 Fe^{3+} 向 Ni_3S_2 颗粒表面扩散很快,而 Fe^{3+} 穿过硫膜很慢, Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 穿过硫膜慢, NiS 与 Fe^{3+} 作用反应慢,但是,添加少量A型添加剂可大大加速其过程。

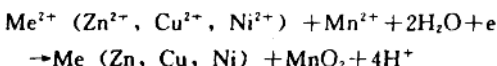
1.3 Me-MnO₂ 同槽电解

铜锰浸出采用针铁矿法除铁后的新液成分为 (g/L): Cu37, Mn45.2, Fe0.18, SiO₂0.256, Ca0.10, Mg0.66, Pb0.002, As 微量, pH=3.5~4。

锌锰浸出液采用针铁矿法除铁砷, 以及先高温 (90℃), 后低温 (50℃), 两段置换后的新液成分为 (g/L): Zn80, Mn50, Cu0.0003, Co0.0014, Cd0.001, As0.00005, Sb0.00006, Fe0.001, pH=5.2。

镍锰浸出液净化后新液的成分为 (g/L): Ni55, MnO.0007, CoO.0015, CuO.003, FeO.0006, Zn0.0004, Pb0.0001。

将上列金属和锰新液进行同槽电解, 其总反应式为:



其中 Cu-MnO₂ 和 Zn-MnO₂ 同槽电解采用无隔膜电解, 而 Ni-MnO₂ 同槽电解采用隔膜电解。

1.3.1 阳极过程

在常规单独电解铜、锌生产实践中, Mn²⁺ 在阳极氧化成 MnO₂ 的电流效率小于 1%~2%, 而且得到的是水化 H₂MnO₃。因此要想得到高的电流效率, 就需要提高溶液的 pH 值和温度。

关于 MeSO₄-H₂SO₄-H₂O 系溶液中的 pH 值, 我们曾推导了如下计算公式:

$$\begin{aligned} 10^{\text{pH}^\circ} \times 12^{-2\text{pH}} + \{1 + 10^{\text{pH}^\circ} \cdot [\text{SO}_4]_{\text{T}} \\ - 10^{\text{pH}^\circ} [\text{H}^+]_{\text{T}}\} \times 10^{-\text{pH}} - [\text{H}^+]_{\text{T}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A})$$

式中: 当 25℃ 时, pH[°]=1.910; 80℃ 时, pH[°]=2.738; 100℃ 时 pH[°]=3.091。

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-], \text{mol/kg};$$

$$[\text{H}^+] = 2 \times [\text{H}_2\text{SO}_4] \text{ mol/kg}$$

由式(A)看出,随着硫酸根总浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]_r$ 增加,特别是温度升高,溶液中pH值是升高的。

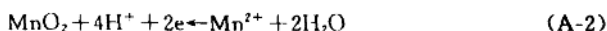
在正电极化条件下,阳极上主要进行着析 O_2 和析 MnO_2 这两个相竞争的反应:



$$\text{当 } p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm } (10^5 \text{ Pa}), \varphi_{25} = 1.229 - 0.059 \text{pH}_{25}$$

$$\varphi_{80} = 1.183 - 0.070 \text{pH}_{80}$$

$$\varphi_{100} = 1.167 - 0.074 \text{pH}_{100}$$



$$\text{当 } [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol/kg } \varphi_{25} = 1.229 - 0.01182 \text{pH}_{25}$$

$$\varphi_{80} = 1.194 - 0.1401 \text{pH}_{80}$$

$$\varphi_{100} = 1.182 - 0.1480 \text{pH}_{100}$$

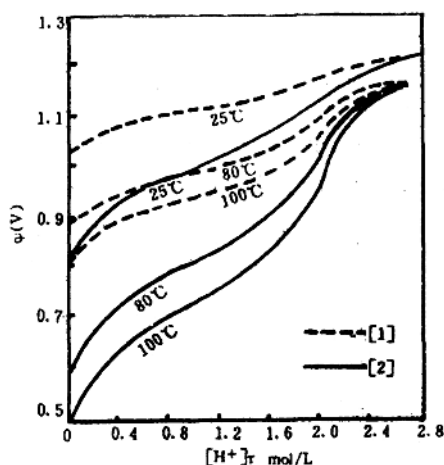


图 1.3 $\text{MeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系 $\varphi\text{--}[\text{H}^+]_r$ 图 $[\text{SO}_4^{2-}]_r = 2 \text{ mol/kg}$

— $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ -- $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$

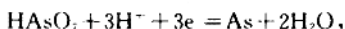
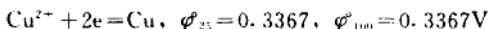
当 $[\text{SO}_4^{2-}]_1 = 2\text{mol/kg}$, 将式(A)代入(A-1)和(A-2)反应平衡电位式中, 通过计算, 我们绘制了 $\varphi[\text{H}^+]_1$ 图(图1.3)。

从图1.3看出, 在电解开始时 $\Delta\varphi = \varphi_{\Lambda_1} - \varphi_{\Lambda_2}$ 电位差值最大, 随着温度增加, 差值更增大, 有利于 MnO_2 的优先析出, 但随着电解的进行($[\text{H}^+]_1$ 增大)电位差值减少, 这表明要想得到高的阳极电流效率, $[\text{H}^+]_1$ 的增加受到限制。

对于阳极析出 MnO_2 机理, 中南工业大学化学系试验确定了 Mn^{2+} 氧化沉积的机理, 其反应方程为: $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$, $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + e$, $\text{Mn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$, 其中第一个电子转移迟缓导致反应为不可逆性, 反应活化能为 48.53kJ/mol 。

1.3.2 阴极过程

1) 在铜-二氧化锰同槽电解中, 可能发生的阴极反应为:



$$\varphi_{25} = 0.2476, \varphi_{100} = 0.2436\text{V}$$

当 100°C 时析砷电位为:

$$\varphi_{100} = 0.2436 - 0.074\text{pH} + 0.0247\lg[\text{HAsO}_2]$$

当 100°C , $[\text{SO}_4^{2-}] = 2\text{mol/kg}$, $[\text{H}^+] = 0.4$ 时, 按式[A]计算 $\text{pH} = 3.4$ 。试验中 $[\text{HAsO}_2] = 10^{-5}\text{mol/kg}$, 算得的 $\varphi_{100} = 0.1313\text{V}$, 即砷不可能与铜一道析出, 为此, 我们在试验中得到了 $99.95 \sim 99.97\%$ 品位电铜。

2) 在 Zn-MnO_2 同槽电解中, 阴极上进行如下两个相竞争的反应:



$$\varphi_{25} = -0.763 + 0.02955\lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\varphi_{100} = -0.757 + 0.0370\lg[\text{Zn}^{2+}]$$



当 $p_{H_2} = 1 \text{ atm} (10^5 \text{ Pa})$ 时, $\varphi_{H_2} = 0 - 0.0591 \text{ pH}$

$$\varphi_{H_2} = 0 - 0.074 \text{ pH}$$

取 $[\text{SO}_4^{2-}]_r = 2 \text{ mol/kg}$, 将式(A)代入式(k 2)中得到 φ_{H_2} 用 $[\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ mol/kg}$ 代入式(k 1)得到 φ_{Zn} , 作出了图 1.4。

表明在低酸时,
 $[\text{H}^+]_r < 0.625 \text{ mol/kg}$,

即 $\lg[\text{H}^+]_r = -0.24$,

将温度由 25°C 升到

100°C , 析氢趋势减少,

但随着酸度的增大, 析

氢的趋势便大大地上升。

试验证实, 当电解液

上升到 $[\text{H}^+]_r = 0.6 \text{ mol/kg}$ (或 $0.3 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4$), 锌电流效率

为 92%; 当 $[\text{H}^+]_r$ 上

升到 1.22 mol/kg (或

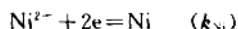
$60 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$), 电流效率

为 88%。Antropov

指出, 温度升高, 氢超电位下降, 而 pH 值增大却使之增加, $\Delta\eta_{H_2} / \Delta\text{pH} = 60 \text{ mV}$, 这表明使用 $[\text{SO}_4^{2-}]_r$ 值大的溶液可以进行锌的高温电积。

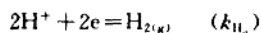
c) 在 Ni-MnO_2 同槽电解中, 阴极上进行着两个相竞争的反应

为:



$$\varphi_{25}^{\circ} = -0.25, \varphi_{80}^{\circ} = -0.2381$$

$$\varphi_{80}^{\circ} = -0.2314, \varphi_{100}^{\circ} = -0.227 \text{ V}$$



当 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} (10^5 \text{ Pa})$ 时:

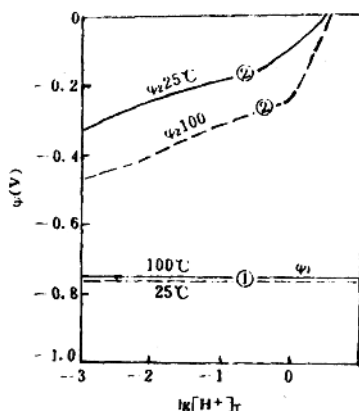


图 1.4 $[\text{H}^+]_r$ 对析锌 φ_{Zn} 和析氢 φ_{H_2} 的影响

$$\varphi_{\text{H}_{25}} = -0.0591\text{pH}_{25}, \quad \varphi_{\text{H}_{60}} = -0.066\text{pH}_{60}$$

$$\varphi_{\text{H}_{80}} = -0.7005\text{pH}_{80}, \quad \varphi_{\text{H}_{100}} = -0.074\text{pH}_{100}$$

试验新液 $\text{pH}_{25} = 4$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 2\text{mol/kg}$. 在隔膜内由 25°C 加热到 60 、 80 、 100°C . 根据前面式 (A) 计算, 其相应的 pH_i 为 1.488 、 1.826 、 5.178 , 反应 (k_{H_2}) 相应的电位为 $\varphi_{\text{H}_{(25)}} = -0.2364$, $\varphi_{\text{H}_{(60)}} = -0.2962$, $\varphi_{\text{H}_{(80)}} = -0.338$, $\varphi_{\text{H}_{(100)}} = -0.3832\text{V}$, 从而求出各温度下析镍与析氢的电位差 $\Delta\varphi = \varphi_{\text{Ni}} - \varphi_{\text{H}}$ 为:

温度 $^\circ\text{C}$	25	60	80	100
$\Delta\varphi$ V	-0.0135	+0.0581	+0.1066	+0.1632

可见, 升高温度, φ_{Ni} 增加, φ_{H} 降低, $\Delta\varphi$ 值增大, 即有利于镍的优先析出, 这一点文献已有记载, 也为我们进行的 Ni-MnO_2 同槽电解试验所证实。

Ni-MnO_2 同槽电解试验中, 控制隔膜温度 60°C , 溶液中 H_2BO_3 为 $10 \sim 20\text{g/L}$ 时, 可获得光滑的电镍。

上述 Me-MnO_2 同槽电解的综合结果如下:

Me-MnO ₂	温度, $^\circ\text{C}$	Dx	槽电压, V	电流效率, %		Me-MnO ₂	节电率, %
				η_{c}	η_{a}		
Zn-MnO ₂	85~90	100	2.64	82.96	84.59	1:1.3	57.5
Cu-MnO ₂	90	100	2.07	87.95	83.10	1:1.2	52.5
Ni-MnO ₂	90(阳)60(阴)	70	2.86	97.33	95.07	1:1.45	61

1.4 试验中产品的质量

同槽电解的阴极产品电锌、电铜、电镍都达到一级品, 其阳极产品均为 γ 型 MnO_2 , 其中 Zn-MnO_2 同槽电解的 γ 型 MnO_2 品位大于 91% , 制成电池连放 650min , 间放时间为 1400min , 均达到轻工部一级品标准; Cu-MnO_2 同槽电解的 γ 型 MnO_2 相应的连放时间 689min , 间放 1005min , 但其中含铜高(经处理处为 0.01%), 宜