

刘纯鹏论文集

——纪念刘纯鹏教授诞辰 100 周年

马克毅 刘中华 华一新 兰尧中 编
彭金辉 宋 宁 苏永庆



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

刘纯鹏论文集

——纪念刘纯鹏教授诞辰 100 周年

马克毅 刘中华 华一新 兰尧中
彭金辉 宋宁 苏永庆 编

北 京
冶金工业出版社
2017

内 容 提 要

本书为纪念刘纯鹏教授诞辰 100 周年而编写。书中选编了他在国内外期刊上发表的 65 篇论文, 内容涉及铜、镍、钴、铁、锡、铅、钛、稀贵金属的冶金基础理论和冶金新工艺以及微波冶金和其他技术冶金等。

本书可供从事冶金和相关领域工作的教师、科技工作者和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

刘纯鹏论文集: 纪念刘纯鹏教授诞辰 100 周年 / 马克毅等编.
—北京: 冶金工业出版社, 2017. 5

ISBN 978-7-5024-7507-9

I. ①刘… II. ①马… III. ①冶金工业—文集 IV. ①TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 073564 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 唐晶晶 张熙莹 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7507-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2017 年 5 月第 1 版, 2017 年 5 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 29.75 印张; 2 彩页; 727 千字; 466 页

100.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)





刘纯鹏教授



刘纯鹏教授与夫人任宝书女士合影（2000 年）



刘纯鹏教授夫妇与学生合影（2002 年）

从左至右：陆跃华、彭金辉、刘中华、华一新、任宝书、刘纯鹏、宋宁、兰尧中、苏永庆



刘纯鹏教授与学生合影（1987年）

后排从左至右：刘中华、李成、刘纯鹏、兰尧中、华一新
前排从左至右：聂宪生、郭先建、丁健君、彭金辉、陆跃华



刘纯鹏教授在实验室指导博士研究生（1986年）



刘纯鹏教授与冶金系教师一起讨论学科建设问题（1985年）
 从左至右：杨文梁、曾崇泗、戴永年、刘纯鹏、杨显万、丁朝模



刘纯鹏教授和冶金系教师与加拿大著名冶金学家 Fathi Habashi 教授合影（1983年）
 前排从左至右：刘纯鹏、Habashi、Habashi 夫人、戴永年
 后排从左至右：曾崇泗、杨显万、罗庆文、马克毅

序

刘纯鹏先生是我国著名的冶金学家和教育家，昆明理工大学冶金系元老，冶金高温熔体实验研究的奠基人，微波冶金和等离子体冶金的开拓者。

刘先生1917年6月出生于四川省成都市，1941年重庆大学矿冶系本科毕业后留校任教，在重庆大学开办有色冶金专业后，于1952年调到云南大学工学院矿冶系。1954年昆明工学院（现昆明理工大学）成立时，先生随云南大学矿冶系并入该院，历任讲师、副教授、教授。1984年经国务院学位委员会批准，成为昆明工学院第一位博士研究生导师。先生曾担任国家科委冶金学科组成员，中国金属学会冶金物理化学学术委员会委员、重有色金属冶金学术委员会委员，云南省科委专家顾问组副组长，曾获得国家技术发明二等奖和全国优秀教师奖章。

先生以“炼天下可用之金，育世上有益之才”为己任，励精图治，不断创新，联系实际，特色鲜明，硕果累累。为国家培养冶金工程专业人才近六十载，桃李满天下，其中有中国工程院院士，俄罗斯科学院外籍院士，一流大学的校长，在冶金科研、设计、生产领域的高级工程技术人员，在政府任职的高级管理人员，更不乏博导、专家和教授。我有幸聆听过先生授课，深感先生知识广博，学术精深，治学严谨，善于启发，让学生获益匪浅。

时值先生诞辰100周年，我们将刘先生的部分论文结集出版，谨以此表达对先生的缅怀和敬意。

中国工程院院士

戴永年

2017年2月

前 言

刘纯鹏先生 1917 年 6 月生，四川成都人，中国民主同盟盟员，著名冶金学家和教育家，教授，博士研究生导师，中国微波冶金学科的开拓者与倡导者，享受国务院政府特殊津贴专家，云南省有突出贡献的专家，美国著名学术团体 TMS 会员。1941 年毕业于重庆大学矿冶系并留校任教，1952 年调入云南大学矿冶系，1954 年调入昆明工学院（现昆明理工大学）。历任国家科学技术委员会冶金学科组成员，中国金属学会冶金物理化学学术委员会委员，重有色金属冶金学术委员会委员，云南省科委专家顾问组副组长，昆明工学院科研处处长，有色金属冶金教研室主任，冶金高温熔体研究室主任等职。曾任中国民主同盟云南省第七届委员会常委，云南省第四、第五、第六届政协委员。

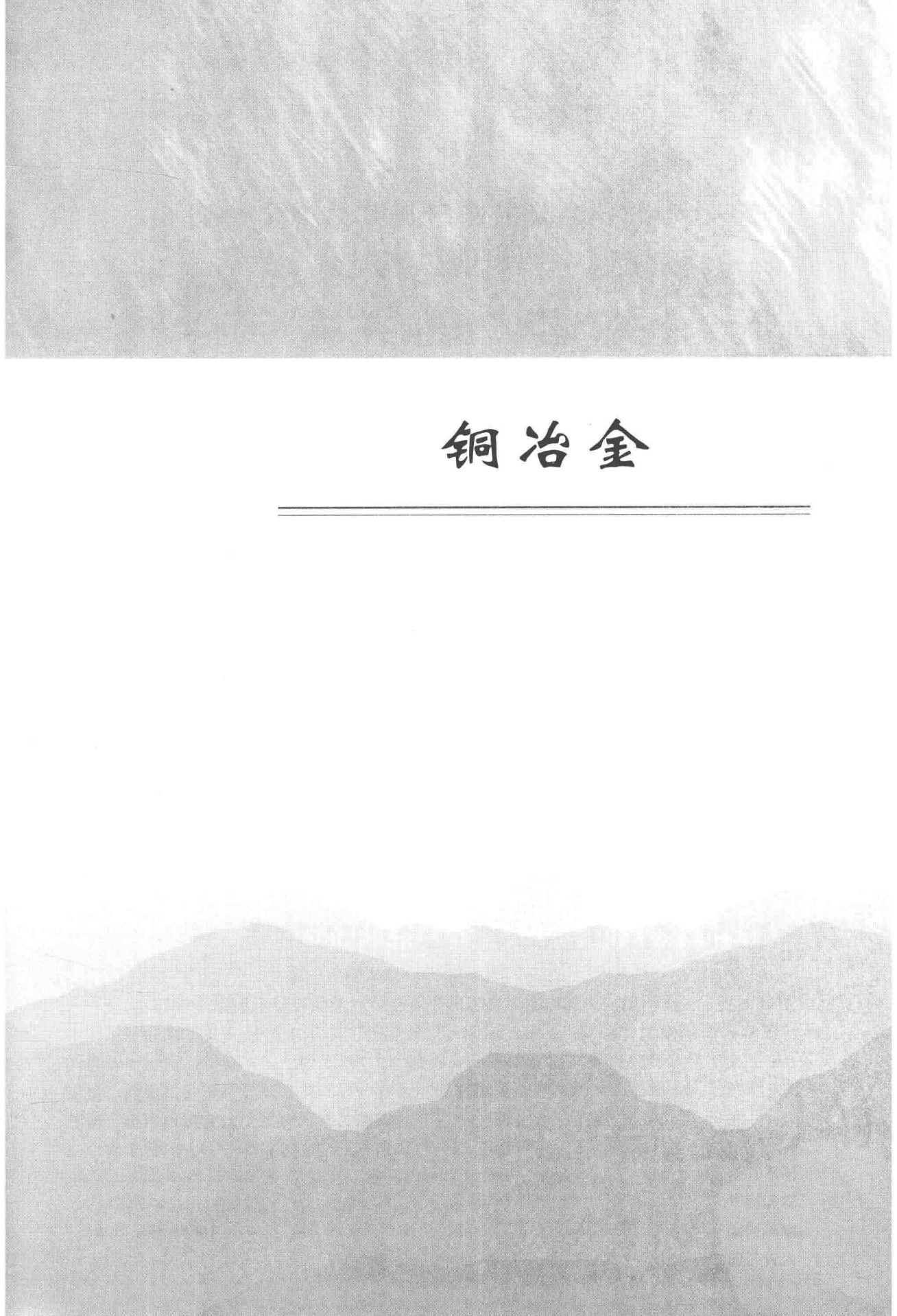
刘纯鹏先生是昆明理工大学冶金工程学科的奠基人之一，是我校第一位经国务院学位委员会批准的博士研究生导师。他于 1965 年开始招收硕士研究生，1984 年开始招收博士研究生，1988 年在云南省培养出了第一批工学博士，为我校的研究生教育和冶金工程学科建设作出了杰出贡献。早在 20 世纪 50 年代，他就开始带领我校冶金系的教师开展科学研究，在有色金属冶金、熔铈（熔渣）物理化学、冶金过程动力学、等离子体冶金、冶金新工艺和新技术等领域造诣很深，并在 20 世纪 80 年代开拓了微波冶金学科，做出了很多具有重要理论意义和应用价值的研究成果。他研究的“铜镍硫化矿 WB-热等离子体直接提取高冰镍”和“铁质硫化矿微波脱硫新工艺”项目在 1988 年分别获得北京首届国际发明博览会金奖和铜奖，“有色金属矿物在微波场中的化学反应性”获 1996 年中国有色金属工业总公司科学技术三等奖，“微波加热在湿法冶金中的应用及反应机理”获 1997 年云南省高校科技成果二等奖，“新型微波冶金反应器及其应用的关键技术”获 2010 年国家技术发明二等奖。曾获授权国家发明专利 4 件，出版《铜冶金物理化学》《铜的湿法冶金物理化学》和

《Kinetics and New Technology in Nonferrous Metallurgy》3 部学术专著。

刘纯鹏先生知识渊博、才思敏捷、教书育人、为人师表、爱岗敬业、治学严谨，在近 60 年的高等教育工作中，为我国冶金行业培养了大批高层次人才，在冶金工程领域为我国的高等教育作出了突出贡献。1978 年作为云南省优秀科学家代表到北京出席第一次全国科学技术大会，1981 年出席第一届中美双边冶金学术会议，1989 年被评为“全国优秀教师”，1991 年被邀请到美国密西根州立大学讲学，1993 年获美国（国际）名录传银质奖。曾获“云南省有突出贡献的优秀专业技术人员”一等奖。

本论文集是刘纯鹏先生近六十载潜心研究的结晶。在刘纯鹏先生诞辰 100 周年之际，我们特编辑出版此论文集，以资纪念。

编 者
2017 年 2 月



铜冶金

某些金属及其氧化物在氨水溶液中 高压浸出的机理^①

刘纯鹏

近来采用高温高压的浸溶法来处理某些低成分的矿石及某些冶金产品,以达到综合提取金属并提高回收率,已成为必然的趋势。为此,我们不成熟地来谈一谈某些金属及其氧化物在氨水中高压浸出的机理。

采用高压法,在氨水中进行浸溶某些矿石和冶金产品,有下列的优点:

(1) 含金属铜、镍、钴的炉渣,采用高压氧在氨水中进行浸溶,可以获得很好的效果,尤其是这种炉渣用酸处理发生分解的硅酸,使溶液呈现胶质时特别有效。

(2) 避免铁氧的溶解,采用氨水浸溶是其最大的优点。当然氨和铵盐的浓度要控制恰当,以免局部的铁氧形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 薄膜,影响铜、镍、钴等氧化物的溶解。

(3) 从镍、钴氧化性矿石或吹炉渣中回收铜、镍、钴(在渣中的状态主要为氧化物及夹带金属铜)采用高压氧及高压氨进行浸溶,可以获得较高的回收率;而且浸溶液中含铁、锰杂质极少,可节省或略去浸溶液净化处理步骤(铁锰经常是大量地含于镍钴氧化性矿石中,而炉渣中经常是有大量的硅碱铁存在)。

1 金属铜及其氧化物 (CuO 、 Cu_2O) 在高压氧及高压氨的水溶液中浸出的机理

1.1 氧在铜表面进行的反应机理

由于氧对于铜表面进行着化学的吸附作用,所以可以把它们的反应机理表示如下:



反应(2)代表原子状态的氧,对于铜表面进行了化学的吸附作用发生了电子的移动,生产了亚铜离子并在晶格上形成了正空位(positive hole),但这个反应随即即为反应(3)的进行而加速。反应(3)表示在这个阶段内,一方面亚铜离子再度与氧离子发生电子的交换,产生二价铜并形成空位;另一方面也说明氧逐渐进入到铜的晶格上,形成氧化物的晶格,也可以说在这个反应进行的阶段,产生了“氧化态”的铜。

由于反应: $\text{O} \rightarrow \text{O}^-$ 系放热反应 ($\Delta H^\ominus = -13.2\text{kcal}^\ominus$), 而亚铜离子是不稳定的, 所以

① 本文发表于《有色金属》, 1957: 42~52。

② $1\text{cal} = 4.1868\text{J}$ 。

反应(2)及反应(3)的速度均很快,尤其是在高压氧的情况下为甚。在上列的反应机理中,很显然决定反应速率的是反应(1),因为促使反应(1)进行需要较多的能量,其反应的自由能 $\Delta F^\ominus$ 系正值为117kcal/mol,按Stone及Tilev二氏的意见认为在铜表面上建立起下列平衡反应:



显然上列反应的平衡常数,是受着氧压的增加而变更的,换言之增加氧压必然使

$$\frac{[\text{O}]^2}{p_{\text{O}_2}} < K$$

$$\text{因 } \Delta F^\ominus = 17\text{kcal/mol} = -RT \ln K = -2.3RT \lg \frac{[\text{O}]^2}{p_{\text{O}_2}}$$

$$\text{所以 } \lg[\text{O}] = \frac{p_{\text{O}_2}}{2} - 42.6$$

从上式可知,当 p_{O_2} 增大时 $[\text{O}]$ 增加,因此在高压氧的情况下,氧原子在铜氧表面上的吸附作用会大大增加,这样的结果下列反应将更剧烈向右进行:



$$K = \frac{[\text{O}^-]}{[\text{O}]}$$

$$\Delta F_{\text{O}^-}^\ominus = -2.3RT \lg \frac{[\text{O}^-]}{[\text{O}]}$$

显然当 p_{O_2} 增大时, $\Delta F_{\text{O}^-}^\ominus$ 之值将愈行降低,这是有利于反应(2)及反应(3)迅速进行的。

现在假定吸附在铜表面上的氧原子的分数为 θ ,则按等温吸附原理:

$$\theta = \frac{kp}{kp + k'}$$

式中 p ——氧压;

k, k' ——常数。

故形成氧化状铜的反应速率应为:

$$\frac{dx}{dt} = K\theta = \frac{k_1''p}{kp + k'} = \frac{k_1p}{k_2p + 1}$$

在高压氧下,可以省略1。

$$\text{故} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{k_2} = \text{常数} \quad (5)$$

上式说明在任意一定的温度下,当氧压达某一定的值时,金属铜表面上几乎经常吸附着氧原子,而此时反应速率已不再取决于氧压了,也就是在此种情况下,成为动力学的零阶反应。

从上面的讨论,既然铜的表面在某一定的氧压,经常吸附着氧原子,使得反应(2)及反应(3)能继续产生,因此上列反应(2)及反应(3)可合并为下列机理:



假定在上述情况下,有某种溶剂(如氨水)能溶解氧化铜,则此时铜的溶解量在一定

的氨水浓度下, 仅与时间有关而与氧压无关。因为由式 (5)

$$\int_{x_0}^x dx = \text{Const.} \int_{t_0}^t dt$$

$$x - x_0 = A(t - t_0) + C$$

式中 A, C ——常数。

当 $t_0=0, x_0=0$ 时,

$$x = C + At$$

斜率 $A = \frac{dx}{dt} = \text{常数}$ 。

故此时铜的溶解量仅与时间成直线关系, 可由图 1 示出 (按 J. Halporn 的数据)。由图中可知, 氧压达 3.7atm^① 与 7.7atm 时, 在一定情况下, 铜溶解量仅与时间成直线函数关系。

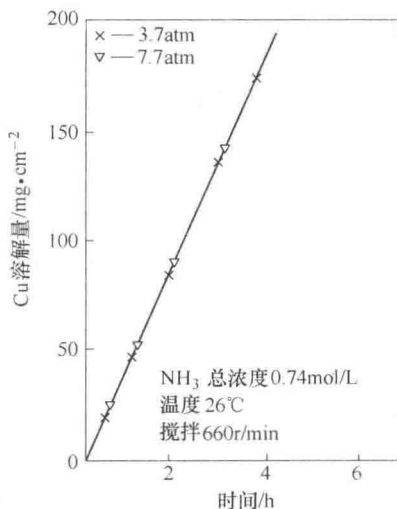


图 1

1.2 氧化铜在氨水中的反应机理

当铜的表面经常覆盖着一层氧化铜膜时, 或者含氧化铜的物质在氨水中浸溶时, 反应是如何进行的, 是很值得研究的。现在分成下列数点来做一些推测:

(1) 氧化铜在溶液中受着氨水或铵盐的作用, 首先是在表面上进行反应的。不难知道, 当氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 及铵盐 (NH_4)₂R 在溶液中作为溶解铜氧的溶剂, 其蒸气压随其在溶液中的物质的量的值而增加。设 p 代表 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及铵盐在溶液中的蒸气压, p^0 代表溶液总的蒸气压, x_1 及 x'_1 分别代表它们的摩尔分数, 则在稀溶液中

$$p = x_1 p^0 + x'_1 p^0 = (x_1 + x'_1) p^0 \quad (7)$$

由此可知, 当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及铵盐在溶液中的浓度增大时, 则 $x_1 + x'_1$ 也愈增大, 故蒸气压的值 p 也愈大。按吸附过程我们可以写出下列的表达式:

① 1atm = 101325Pa。

主体溶液(蒸气压 p) + 固体表面 = 吸附薄膜(蒸气压 p)

在吸附过程中,因为没有电子的移动,所以应该是属于物理的吸附。此种吸附在固体表面上与被吸附的分子之间的吸附力是很弱的,它随着吸附的气膜层的增加而逐渐减弱。吸附的产生是在每次分子撞击固体表面时形成的,当分子在溶液中的蒸气压增大时,则分子撞击数次也就增多,因而有利于表面的吸附。

设 C_v 代表单位质量固体吸附的溶质分子体积,则

$$C_v = kp^n$$

或即

$$\lg C_v = \lg k + n \lg p = \lg k + n \lg p^0 (x_1 + x'_1)$$

式中 k, n ——常数,表示在定温下,视吸附分子及固体表面特性而定。

由上式可知,在一定情况下,吸附量的对数与氨水及铵盐摩尔分数的对数成直线关系,若将 $\lg C_v$ 与 $\lg(x_1 + x'_1)$ 的关系绘成曲线,其斜率为 n 。

如果按分子撞击的次数来讨论,我们认为吸附在铜氧表面上的氨分子及铵盐分子的速度 v 有下列关系式:

$$v = \frac{p}{(2\pi mRT)^{1/2}} e^{E_1/(kT)} \quad (8_1)$$

式中 p ——氨及铵盐在溶液中的蒸气压(近似理想溶液时);

$\frac{p}{(2\pi mRT)^{1/2}}$ ——单位时间(秒)氨及铵盐撞击在单位面积铜氧表面上的分子数;

E_1 ——每个分子撞击在铜氧表面上被吸附时至少应具有的能量;

k ——玻耳兹曼常数。

显然从上式同样可知,当温度一定时,增加溶液中氨和铵盐的摩尔分数,可使吸附在铜表面上的氨及铵盐的速度增大。

(2) 按季布氏公式来看氨及铵盐在铜氧表面上的吸附。由公式

$$\Gamma = - \frac{dr}{RT \ln a}$$

式中 Γ ——单位面积氧化铜上存在的 NH_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{R}$ 的过量浓度(过量是指与主体溶液比较);

r ——溶液与固体表面的界面张力;

a ——溶剂的活度。

在稀溶液中可近似地用浓度代表活度,故

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{dr}{dc} \quad (8_2)$$

式中 $\frac{dr}{dc}$ ——溶液浓度改变时,界面力的改变。

由于水溶液中有 NH_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{R}$ 的存在,因而降低了水溶液固体表面的界面张力,致使

$$\Gamma = + \text{常数}$$

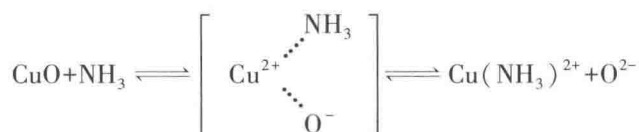
而在固体表面上,单位面积上的吸附量可由下式看出其关系:

$$S = kC^n$$

式中 k, n ——常数, 视固体表面及溶质特性而定。

所有上面引用的公式, 仅仅说明溶质分子吸附在固体表面上的必然性, 也说明随着溶质浓度的增加而吸附增速。

(3) 氨分子在吸附过程中的反应。在吸附过程中, 氨分子在铜氧表面上, 进行着活化复合物的产生, 所生成的活化复合物, 随即迅速分解形成一氨络合物 (以后说明)



设生成活化复合物的速率为 v_2 , 亦即生成一氨络合物的速率 (因后一反应是迅速的)。则

$$v_2 = C_{\text{NH}_3} C_S \frac{kT}{h} \frac{f^\#}{F_{\text{NH}_3} f_S} e^{-E_1/(kT)} \quad (8_3)$$

式中 C_{NH_3} ——单位面积吸附的氨分子数;

C_S ——单位面积铜氧上的空位;

F_{NH_3} ——单位体积氨气的分子能位函数 (相当于 f_{NH_3}/V);

E_1 ——吸附活化能;

k ——玻耳兹曼常数;

h ——布朗克常数。

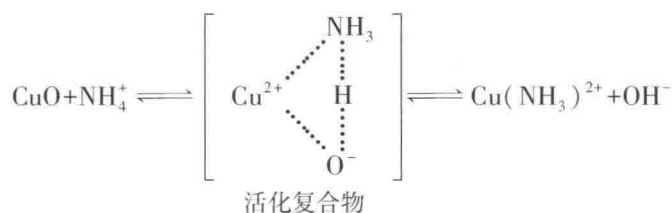
当活化复合物分解为一氨络合物的反应迅速时, 如果在溶液具有一定的氨浓度, 则我们可以不考虑逆反应 (于下节时论), 决定性反应取决活化复合物的产生。

因此按式 (8₃) 可知, 生成活化复合物的速率随着单位面积上吸附的 NH_3 分子数的增多而增大。显然如果增加溶液中 NH_3 的浓度, 则活化复合物生成的速率将会增加, 因而铜氧溶解的速率也就随之增加。

在一定的氨浓度下, 吸附活化能的值愈小, 则 v_2 将愈增大。

(4) 铵盐与铜氧进行反应的机理问题。铵盐在氨水溶液中对铜氧的作用有两种可能的情况:

1) 铵盐在水溶液中离解后, 氨离子吸附在铜氧自由表面上, 进行活化复合物的产生:



2) 铵盐以分子状态, 吸附在铜表面上, 进行活化复合物的产生:

