氯化冶金

LÜ HUA YE JIN

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

地信网论坛
BBS.3S001.COM

氟化冶金

中南矿冶学院冶金研究室　编

（限国内发行）

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印刷

850×1168 1/32　印张12¹/₂　插页1　字数332千字
1978年3月第一版　1978年3月第一次印刷
印数 00,001～3,500 册
统一书号：15062.3309　定价（科三）1.20元

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

目　录

绪论 …… 1

一、氯化冶金及其发展 …… 1

二、氯化冶金过程与方法 …… 3

三、氯化冶金工艺应用与研究现状 …… 7

四、氯化冶金的优点与存在问题 …… 11

第一章　氯和金属氯化物的性质 …… 14

第一节　氯的基本性质 …… 14

一、氯的原子、分子与离子 …… 14

二、氯的一般物理性质 …… 15

三、氯的化学性质 …… 15

四、氯气的溶解性 …… 18

第二节　氯化物的热稳定性 …… 20

一、热稳定性及其量度 …… 20

二、低价氯化物的稳定性 …… 23

三、关于稳定性的相对意义 …… 25

第三节　金属氯化物的晶体结构 …… 26

第四节　氯化物的熔点 …… 29

第五节　氯化物的沸点与蒸气压 …… 32

第六节　氯化物的挥发与冷凝 …… 36

一、氯化物挥发的动力学 …… 36

二、氯化物蒸气的冷凝 …… 41

第七节　金属氯化物蒸气的聚合 …… 45

第八节　氯化络合物 …… 48

一、氯化络合物的含义 …… 48

二、氯化络合物在冶金中的重要性 …… 49

三、晶相络合物的稳定性及其挥发性 …… 51

地信网论坛 BBS.3S001.COM

http://bbs.3s001.com/

13511

四、氯化络合物在水溶液中的稳定性 ……60
第九节 氯化物在水中的溶解度 ……64
第二章 氯化焙烧 ……67
第一节 概述 ……67
第二节 氯化焙烧的热力学 ……68
一、金属氧化物的氯化 ……68
二、金属硫化物的氯化 ……84
三、复杂金属化合物的氯化 ……87
四、氯化反应平衡的实验测定 ……90
五、固体氯化剂的氯化作用 ……93
第三节 氯化焙烧的动力学 …… 100
一、氯化反应速度及影响因素 …… 100
二、氯化反应机理的研究 …… 111
第四节 黄铁矿烧渣的氯化焙烧 …… 120
一、黄铁矿烧渣中温氯化焙烧 …… 122
二、黄铁矿烧渣高温氯化挥发焙烧 …… 124
第五节 高钛渣和菱镁矿的氯化焙烧 …… 145
一、高钛渣的氯化焙烧 …… 145
二、菱镁矿的氯化焙烧 …… 151
第六节 低品位锡矿的氯化焙烧 …… 153
一、间接加热的氯化挥发焙烧法 …… 154
二、直接加热的氯化挥发焙烧法 …… 155
第七节 其它矿物原料的氯化焙烧 …… 160
一、贫镍复杂矿的氯化焙烧 …… 160
二、顽固金矿的氯化焙烧 …… 166
三、贫铋混合复杂矿的氯化挥发焙烧 …… 169
第三章 氯化离析 …… 174
第一节 概述 …… 174
第二节 氧化铜矿氯化离析的理论基础 …… 176
一、氯化离析过程的热力学 …… 176
二、氯化离析反应的动力学 …… 178

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

第三节　氧化铜矿氯化离析工艺 …… 182
一、典型工艺流程 …… 182
二、工艺过程影响因素的分析 …… 203
第四节　氧化镍矿的离析法 …… 208
一、镍离析过程的反应 …… 208
二、离析产品的处理 …… 212
三、镍离析的试验研究现状 …… 212
第四章　氯化浸出 …… 215
第一节　概述 …… 215
第二节　氯化浸出的热力学 …… 215
一、电位-pH 图的应用及绘制原理 …… 215
二、Cl-H_2O 系和 MeS-H_2O 系的电位-pH 图 …… 218
三、Cu-Cl^--H_2O 系的电位-P_{Cl} 图 …… 223
第三节　氯化浸出的动力学 …… 224
一、溶解反应速度及其影响因素 …… 224
二、溶解反应的机理 …… 234
第四节　盐酸浸出 …… 235
一、钴渣的盐酸浸出 …… 236
二、镍冰铜的盐酸浸出 …… 240
三、废铁屑的盐酸浸出——水冶法生产铁粉 …… 242
四、铂族金属精矿的王水浸出 …… 250
第五节　氯盐浸出 …… 253
一、三氯化铁浸出 …… 254
二、二氯化铜浸出 …… 263
第六节　氯气浸出 …… 267
一、硫化镍电解阳极泥的氯气浸出 …… 268
二、含镍褐铁矿的氯气浸出 …… 270
三、其它矿物原料的氯气浸出 …… 272
第七节　电氯化浸出 …… 274
第五章　氯化剂的再生回收 …… 281
第一节　氯化钙的再生回收 …… 281
一、湿法收尘流程中氯化钙的再生 …… 281

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

绪　论

一、氯化冶金及其发展

各种金属和金属的氧化物、硫化物或其它一些化合物，在一定条件下，绝大多数均能与化学活性很强的氯（氯气或氯离子）反应，生成金属氯化物。各种金属氯化物与相应金属的其它化合物比较，又大都具有低熔点、高挥发性、易被还原、常温下易溶于水及其它溶剂等性质；更为重要的是，氯化物生成的难易和性质的差异，又往往十分明显。因此，在提取冶金过程中，运用金属氯化物的这些特点，常常能够方便而有效地实现金属分离、富集、提取与精炼的目的。

所谓氯化冶金，广义而言就是指通过金属氯化物来进行的一种提取冶金方法，也可以称为氯化物冶金。

毛主席在《矛盾论》中指出："**任何运动形式，其内部都包含着本身特殊的矛盾。这种特殊的矛盾，就构成一事物区别于他事物的特殊的本质。**"氯化冶金与其它冶金方法的不同，就在于它的基本内容，是研究提取冶金过程中有关金属氯化物的生成与分解这一对特殊的矛盾。

阶级斗争是生产发展的动力。**科学的发生和发展一开始就是由生产决定的**（《自然辩证法》）。因此，氯化冶金如同其它任何的科学技术一样，其产生和发展，取决于社会的阶级斗争和生产发展的需要。

十六世纪资本主义开始萌芽。为了适应当时商品经济发展的需要，执行货币职能的金与银的生产，开始有了新的增长。十六世纪中叶，人们为了提高混汞法从矿石中提取银的效果，从实践中得到的经验，是在矿石浸出过程中加入食盐。这可视为最早被应用的一种氯化冶金方法，因为食盐在浸出过程中作用的实质，

是使矿石中少量的硫化银矿物转变为可溶于食盐溶液并易被还原的氯化银，从而为最后提取金属银的混汞过程创造了条件，提高了金属的回收率。自此以后一段很长的历史时期中，氯化冶金的方法，基本上是围绕着贵金属生产的发展而演变的。

十八世纪中叶，由于对贵金属需要量的急剧增长，日趋需要处理含大量硫化矿物的贵金属矿石，随着当时科学技术的进步，上述加食盐的浸出法演变为效果更好的氯化焙烧-浸出法，即在浸出前将矿石加食盐进行焙烧。

十九世纪中期，人们基于对金在有水分存在下易与氯气反应生成氯化金，氯化金又易溶于水等特点的认识，开始在生产中使用氯气处理经过润湿了的金矿石。这是最早使用氯气的一种氯化冶金方法，现今称为氯气浸出法。与此同时，用于处理贵金属矿石的氯化焙烧-浸出法，被扩大应用于从低品位矿石中回收铜，并且很快地作为综合利用黄铁矿烧渣的一种重要方法，得到工业规模的应用。这是氯化冶金应用的一个重要发展，亦即从贵金属提取冶金领域进入到重有色金属提取冶金领域。

氯化焙烧-浸出法长期生产的实践表明，若焙烧温度较高，往往会引起金属的大量挥发损失。为此，以往的氯化焙烧仅限于在较低的温度下进行，因而被称为中温(或低温)氯化焙烧法。但是，这些事实却增进了人们对于金属氯化物易挥发性的认识，并从反面给人们以启发，导致十九世纪末期高温氯化挥发焙烧法的出现，并且在小规模的生产中应用这种方法处理含铜的贵金属矿石。在这一时期，较为经济的食盐水溶液电解法制取氯气，进入了大规模工业生产阶段，为在冶金中应用氯气进一步创造了条件。于是，很快便有人尝试使用氯气焙烧复杂的硫化铅锌矿，企图综合提取元素硫、铅、锌及其它重金属。这一尝试虽然没有成功，但此工艺流程中所涉及到的一个重要环节——用金属锌从铅锌氯化物熔体中提取铅，却从原理上被应用于粗铅的氯化精炼除锌。这就是粗金属熔体氯气精炼法。

氯化冶金方法及其应用的扩展，除了受到冶金工业本身的发

展需要所促进外，它与化学工业(尤其是氯碱工业)的发展是分不开的，因为只有化学工业能够提供大量而廉价的氯化剂和必需的防腐蚀材料，氯化冶金才具有生命力。例如，本世纪初期，由于帝国主义战争和工业发展的需要，氯碱工业发展十分迅速，液氯产量急剧增长，在这样的条件下，用氯气焙烧菱镁矿制取无水氯化镁再以无水氯化镁熔盐电解提取金属镁的方法，于二十年代取得了成功，至今仍为生产金属镁的一种主要方法。当时，用于提取贵金属的氯化冶金方法，虽然被更为经济的氰化法所取代，但氯化冶金却又在轻金属提取冶金领域内，占有了牢固的地位。

本世纪二十年代，氯化冶金除了在镁的提取方面取得重要的进展以外，用于提取重有色金属(主要是铜)的氯化离析法，也在此时出现，并且开始有人研究用高温氯化挥发焙烧法处理低品位的锡矿石。

五十年代以来，氯化冶金应用的发展相当迅速。随着近代工业(如高速航空工业、电子工业、原子能工业)发展需要而兴起的稀有金属冶金工业，成为氯化冶金应用的重要而宽广的领域。氯化冶金在稀有金属提取冶金方面的应用相当广泛。例如，用氯气焙烧氧化钛和碳质还原剂的混合物料制取四氯化钛-四氯化钛挥发和冷凝-精馏净化-四氯化钛的镁(或钠)热还原或电解生产金属钛，就是一个典型。氯化冶金在重有色金属提取冶金方面的应用，最近十多年来的进展也是很快的，其中最为显著的成就是，综合利用黄铁矿烧渣的高温氯化挥发焙烧法和处理难选氧化铜矿的氯化离析法实现了工业化。与此同时，盐酸浸出法应用于贫锡精矿脱铁富集、从废铁屑制取铁粉以及处理有色冶炼中间产物(如镍冰铜)等方面，也取得了成功。

目前，从氯化冶金方法的完整性及其应用的广度来看，它已经发展成为提取冶金领域中一个可以自成体系的重要组成部分。当然，氯化冶金的方法及其应用范围，还仍然处于不断的完善与扩展之中。

二、氯化冶金过程与方法

氯化冶金的工艺流程，通常包括以下五个基本的过程：

1．原料准备过程

为了使被处理的物料获得较大的反应能力以加速反应的进行，或者为了得到高质量的产品，氯化冶金如同其它的冶金方法一样，对原料的物理化学性质具有一定的要求。在氯化冶金工艺流程中，原料的准备常常是一个十分重要的环节。原料准备的方法及程序，视具体工艺及设备的要求而定。例如，一般地需要将原料破碎、细磨、分析与调整化学组成以及和其它反应剂充分混合；有的时候需要将粉状物料造块；有的时候还需要将矿石进行预氧化或还原焙烧处理，等等。

2．氯化过程

诚然，从天然的金属氯化物(如氯化钠、氯化镁)中提取相应的金属，也属于氯化冶金的范围，但是由于在绝大多数的冶金原料中，金属并非以氯化物形态存在，因此，从原料中制取金属氯化物的氯化过程，显然是氯化冶金最基本和最重要的过程。

氯化过程的基本矛盾，是氯化物的生成(氯化)与分解。由于在相同条件下，不同的元素及化合物，它们的氯化与相应氯化物分解这一矛盾的发展，彼此表现不同，亦即不同的氯化物，其生成的难易有一定的差异，因此，氯化过程具有一定的选择性。运用这种选择性，可以实现金属分离的目的。氯化过程实质上可视为一种分离过程，氯化过程对于金属分离的有效与否，在颇大程度上决定了氯化冶金工艺的技术经济合理性。基于氯化过程在氯化冶金工艺流程中的重要地位，常常把氯化冶金称为“提取冶金中的氯化”，以突出这种冶金方法的特点。

氯化过程的方法(氯化法)可以区分为五种不同的类型：

(1) 氯化焙烧。

(2) 氯化离析(简称离析法)。

(3) 熔盐介质氯化。

(4) 粗金属熔体氯化精炼。

(5) 氯化浸出(包括盐酸浸出、氯盐浸出、氯气浸出及电氯

化浸出)。

氯化浸出是指在水溶液介质中进行的一类氯化过程，亦即湿法氯化过程，而其它的氯化法可归属为火法氯化过程。在上述五种氯化法中，熔盐介质氯化尚无工业规模的应用，粗金属熔体氯化精炼的应用也很有限，具有普遍意义的是其余三种氯化法。

3．氯化物的分离过程

氯化物的分离包括两个方面的内容。一个方面是指金属氯化物与没有被氯化的物料的分离，如固体氯化物与氯化残渣的溶出分离、气体金属氯化物的捕集等；另一方面是指共存的金属氯化物的分离。

由于冶金原料的成分一般比较复杂，如果氯化选择性不够显著，或者为了综合利用的需要，氯化过程同时生成多种金属氯化物的情况是颇为常见的。为了便于随后金属的提取，在大多数氯化冶金工艺流程中，都具有对共存的金属氯化物进行分离这一环节。这一环节所采用的方法有：

(1) 分步冷凝。

(2) 精馏。

(3) 选择性浸出。

(4) 分步结晶。

(5) 中和水解。

(6) 有机溶剂萃取。

(7) 离子交换。

上列的分离方法，均以金属氯化物所具有的不同物理化学性质为依据。在重有色金属及贵金属的氯化冶金工艺流程中，主要采用的是后三种分离方法。

4．从氯化物中提取金属的过程

金属的提取是冶金过程的基本目的。因此，从金属氯化物中提取金属，当然也是氯化冶金中十分重要的过程。

从金属氯化物中提取金属的方法主要有：

(1) 熔盐电解。

地信网论坛 BBS.3S001.COM 测绘地质论坛：http://bbs.3s001.com/

(2) 金属热还原。

(3) 气体(如氢气)还原。

(4) 水溶液电解。

(5) 金属置换。

(6) 歧化法。

金属的提取是金属氯化物的还原（分解）过程。除了电解和歧化法以外，上列的金属提取方法均需要采用相应的还原剂。在金属的提取过程中，对还原剂来说，同时又是一种氯化过程。被提取的金属与还原剂，它们的氯化与分解这一基本矛盾，可以理解为各自朝着相反的方面发展。

如同氯化过程一样，从金属氯化物中提取金属的过程也具有一定的选择性，因而也可以用来分离金属。例如，金属置换法和歧化法，既是提取金属的方法，也常被看作为分离金属氯化物的方法。

5．氯化剂的再生回收过程

无论火法或者湿法氯化过程，其共同的条件是需要在过程中加入氯化剂。氯化剂通常分为气体氯化剂和固体氯化剂两类。例如，氯气、氯化氢、四氯化碳、光气等属于气体氯化剂；氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化铵、氯化铁等属于固体氯化剂。除氯气以外，其它的氯化剂均是氯化物，它们之所以能够使被提取的金属及其化合物氯化，只是由于在一定条件下比较容易分解罢了。因此，氯化剂具有相对的意义。但是，对于一个具体的氯化过程来说，氯化剂的选用，却是确定氯化冶金工艺方案时需要研究的重要内容，通常需要考虑三个方面的因素：氯化剂反应能力要强，工艺效果要好；氯化剂来源广泛，价格低廉；氯化剂应该容易再生回收。

除了来源广泛、价格低廉的氯化钠以外，采用其它氯化剂的氯化冶金工艺，为了确保其经济效果，都必需考虑氯化剂的再生返回利用问题。因而在大多数的氯化冶金工艺流程中，氯化剂再生回收总是一个不可缺少的重要环节。

地质一网论坛 BBS.3S001.COM

氯化剂再生回收的方法，依氯化剂种类而异，尚很不完善。目前应用的主要方法有：用于再生回收固体氯化剂的中和水解-浓缩法；用于再生回收盐酸的金属氯化物氢还原-吸收法和高温水解—吸收法；用于从金属氯化物中再生回收氯气的电解法，等等。

综上所述，氯化冶金的内容相当广泛，涉及到的理论与工艺问题很多。本书的内容，只能着重叙述氯化过程（又仅限于氯化焙烧、氯化离析和氯化浸出法）的基本理论与实践，并稍作系统介绍与氯化过程不可分割的主要几种氯化剂的再生回收方法与研究现状。至于其它如原料准备、氯化物的分离和金属的提取等过程的基本原理，本书则只限于介绍它们在有关工艺流程中的工艺特点。

三、氯化冶金工艺应用与研究现状

氯化冶金工艺在生产中的应用和试验研究的现状，可以根据其处理的原料对象，归纳为以下五个方面。

1．冶金精矿及中间产品的处理

氯化冶金在这一方面应用的典型生产实例，是镁和钛的提取。目前，氯化镁熔盐电解仍然是从菱镁矿或其它含镁原料中制取金属镁的主要生产方法；无论从金红石或是从钛铁矿富集所得的高钛渣中提取金属钛，所用的生产方法都仍然是氯化冶金。

处理锆英石精矿提取金属锆（和铪）的碳化-氯化法，是锆(和铪)的重要生产方法。锆英石精矿的处理虽然还可以采用碱烧结-硫酸浸出法，但从所得到的二氧化锆中提取金属锆，如同前一种方法一样，一般也还是采用四氯化锆的镁热还原法。

在稀有金属冶金中，首先用其它的冶金方法从矿物原料制取氧化物或氢氧化物，然后用氯化冶金从所得到的中间产物中提取纯金属，是很常用的生产方法。例如，铍、锂和稀土金属的氯化物熔盐电解，就是实际应用的典型。

为从铯榴石中提取铯，盐酸浸出-氯化铯的钙热还原虽然是一种古老的方法，但至今仍然在生产中应用。

以氧化铝为原料的高温氯化挥发焙烧-冷凝-氯化物熔盐电解

制取金属铝的氯化冶金工艺，已有十多年的研究历史，国外正在建设年产量达一万五千吨的试验工厂。

在重有色金属冶金中，从镍冰铜制取金属镍的盐酸浸出法，从镍电解阳极泥回收铂族金属的氯气浸出法，均在生产上得到应用。用三氯化铁溶液浸出硫化铋精矿生产金属铋，我国某厂已有多年的生产经验。用三氯化铁溶液浸出硫化铜精矿综合提取铜、铁、硫，国内外均已进入半工业规模的研究阶段。此外，用于处理硫化铜精矿的氯化冶金方法，还有氯化焙烧和氧化焙烧-氯化离析。这些方法的优点是：在提取金属的同时可以直接得到元素硫或便于利用的高浓度二氧化硫烟气，但目前尚处于实验室规模的研究阶段，其经济合理性还难于和常规的冶炼方法相比较。

2．低品位或难选矿石的处理

高温氯化挥发焙烧是处理贫锡矿的有效途径之一，国内外均进行了大量的研究工作。处理贫锡矿，还可以用盐酸浸出法脱铁富集，国外已有工业规模应用的实践。但盐酸浸出法的耗酸量较大，被处理的矿石成分具有一定的局限性。

处理难选氧化铜矿的氯化离析法，自六十年代以来，取得较快的进展。国外按沸腾炉预热-竖炉离析方案，完成规模为日处理矿石五百吨的工业试验后，建立了日处理矿石四千吨的工厂进行生产。我国已按回转窑直接加热氯化离析方案建厂投产，并按沸腾炉预热-竖炉离析方案进行半工业规模的试验。

处理贫铋氧化-硫化混合矿，以食盐作氯化剂的回转窑高温氯化挥发焙烧，国外近来已取得半工业试验研究结果。我国某厂在生产中应用盐酸浸出法，从其它含铋量较低的矿石中回收了金属铋。

早期应用于处理贵金属矿石的氯化冶金方法，对于某些含硫、砷、铜较高或其它不便于用氰化法处理的“顽固”金矿石，仍然是比较有效的。目前，国内外对于处理“顽固”金矿石的高温氯化挥发焙烧和氯化浸出，均在进行不同规模的试验研究，可望成为贵金属生产的有效补充手段。

近二十年来，用氯化离析、高温氯化挥发焙烧、中温氯化焙烧、氯气浸出和盐酸浸出等氯化冶金方法处理贫镍矿，是国内外镍冶金研究工作的重要内容。其中，又以氯化离析的研究报导较多。但是，目前对这些方法的研究尚不成熟，实现工业规模的应用还有较大的差距。类似于处理贫镍矿的各种氯化冶金方法，已开始研究应用于从海底矿瘤中综合提取镍、钴、铜、锰等金属。

低品位钛铁矿的富集，是钛冶金中十分重要的问题。用氯化法脱铁从钛铁矿制取金红石，国内外均完成了半工业规模的试验，有可能得到大规模工业的应用。此外，用高温氯化挥发焙烧-分步冷凝的方法处理钛铁矿直接制取四氯化钛，也被认为是处理钛铁矿的重要方案之一，已有不少的研究报导。

用氯化冶金处理的低品位或难选矿石，还有低品位铁矿、铬铁矿、锰铁矿、铝土矿和铀矿等等，均处于试验研究阶段。

3．综合利用冶金及化工过程的副产物

综合利用硫酸厂副产的黄铁矿烧渣，回收其中的铁、有色和稀贵金属，是氯化冶金在这一方面应用的典型例子。中温氯化焙烧-浸出法已有上百年工业应用的历史，我国按这种方法建立了生产车间，综合利用含钴较高的烧渣。综合利用黄铁矿烧渣的高温氯化挥发焙烧法的研究工作，近十多年来取得较大的进展。有的国家已按这种方法建立了年产数十万吨优质炼铁球团矿和回收多种有色金属的工厂。

用类似于处理黄铁矿烧渣的中温氯化焙烧-浸出法，可以实现对湿法炼锌浸出渣的综合利用。

此外，还有较多的试验研究工作，是用氯化冶金方法综合利用各种冶炼“废渣”（如含钽铌的炼锡炉渣、炼铜炉渣、锌蒸馏渣、钢渣、氧化铝生产中的赤泥）和烟灰（如含铅镉的锌冶炼烟灰、含稀散金属的铜冶炼烟灰、含锌铋的高炉烟灰）。

4．金属和合金原料的处理

金属和合金“废屑”的回收利用，在国民经济中具有重要的意义。氯化冶金在这一方面可以发挥重要的作用。例如，用盐酸浸

出·氯化亚铁氢气还原法从废铁屑制取铁粉，是粉末冶金中制取纯铁粉的重要方法之一，国内正在进行半工业规模的试验研究。盐酸浸出法对于合金（如镍基合金、硬质合金）边角料的再生回收，也是有效的。

粗金属的氯化精炼，例如用氯气从铅中脱锌、用氯化亚锡从锡中脱铅，早已在生产中得到应用。用类似于粗锡的氯化精炼原理，还可以使铝镁合金、铁锌合金、铜镍合金中的合金元素得到有效分离。

歧化法精炼铝，虽然是一种古老的铝精炼方法，但目前研究应用这种方法从铝土矿还原熔炼所得的铝硅合金中制取纯金属铝，仍然具有一定的实际意义。

此外，采用氯化焙烧法处理核反应堆的废燃料，综合回收放射性元素，也属于氯化冶金在这一方面应用研究的例子。

5．化学性质相近金属的分离

在有色和稀有金属冶金中，镍与钴、钽与铌、锆与铪都是在化学性质方面极为相近的金属，它们的分离比较困难。但是，利用它们的氯化物在性质方面的差异，有可能使困难得到克服。

镍与钴的氯化物在含氯离子较高的溶液中，形成络合阴离子的能力是不同的。利用这一特点，可用氯化法处理镍钴原料，使它们转变为氯化物并进入溶液，继而选用胺型（阴离子）萃取剂在一定氯离子浓度下使钴选择萃取与镍分离。近年来这种镍钴分离的方法，已在生产中得到广泛应用。

钽与铌分离的氯化物精馏法，研究较多而且具有一定的工业意义。此外，还有人研究矿石选择氯化焙烧、氯化物氢气选择还原、氯化物有机溶剂萃取、氯化物歧化分馏等分离钽铌的氯化冶金方法。

有关锆与铪分离的氯化冶金方法，研究较多的是氯化物金属选择还原和加压精馏。这些方法，目前虽然尚处于实验室规模的研究，但受到人们的重视，因为这些方法如果成功，将会大大地简化现有从锆英石精矿提取金属锆的氯化冶金生产工艺流程。

四、氯化冶金的优点与存在问题

如前所述，早期主要应用于贵金属提取的氯化冶金，虽然在本世纪二十年代被氰化法取代，但是，最近几十年来，氯化冶金的方法及其应用范围，却以更快的速度发展了。从客观上说，这是化学工业及冶金工业本身迅速发展的结果；而更为主要的原因，应该说是由于氯化冶金具有以下三方面比较显著的优点：

1．氯化冶金工艺对原料的适应性强

氯化冶金既可以独立地组成完整的工艺流程，直接从矿物原料中分离出有价金属，继而将金属富集、再分离直至提取，又可以和其它的提取冶金方法互相配合，作为一种预处理手段应用于矿石选矿作业之前（如离析法），或者作为一种提取与精炼方法应用于其它冶金方法制得中间产品与提取金属作业之后。在提取冶金的各个阶段，都可以根据具体情况的需要，运用氯化冶金处理不同类型的原料。因而，氯化冶金可以应用的范围是相当广泛的。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

2．氯化冶金工艺的作业温度比较低

金属氯化物所具有的低熔点、高挥发性、易被还原等特性，决定了氯化冶金过程的作业温度，比其它一般的火法冶金过程要低得多。正是氯化冶金这一非常宝贵的优点，才使得许多性质活泼或难熔金属的提取成为可能。例如，钛、锆、铪、锂、铯、铍、铀等金属，它们的性质极为活泼，与氧的结合能力很强，通过制备氧化物而后还原的办法进行生产，不仅需要很高的温度，并且产品容易被氧污染而降低性能。但是，如果通过相应的氯化物来提取这些金属，则这些困难便会得到克服。对于许多稀有金属的生产来说，氯化冶金目前还是不可缺少的。其中，钛的生产就是最为明显的例子。钛的发现虽然比较早，然而钛的工业生产，只是在运用了氯化冶金方法后才得到实现的。此外，金属氯化物的易溶性，又使氯化冶金的许多工艺流程，实际上可以归属于湿法冶金的范畴。这一点在重有色金属及贵金属的氯化冶金中最为明显。

3．氯化冶金分离效率高、综合利用效果好

长期的生产和科学试验的实践表明，一般的有价金属及其化合物，在一定条件下都能够被氯化，而且氯化冶金工艺过程的每一环节，又都可能作为金属分离的有效手段，一般常规的提取冶金方法难于处理的各种低品位复杂矿石和冶金、化工过程副产的“废料”，都可以采用氯化冶金方法来处理，而且能够得到较好的综合利用效果。因此，随着开发矿业、扩大矿物原料资源的日益需要，氯化冶金受到了人们应有的重视。对于矿物原料的综合利用，氯化冶金常被列为一种有效的工艺方案，占有重要的地位。此外，氯化冶金对于金属分离的有效性，也常常使它可以作为制取高纯金属产品的可靠方法被采用。

当然，事物总是一分为二的。氯化冶金在它进一步发展的过程中，仍然需要认真地研究解决如下两方面的问题。

1．必须提高氯化冶金的经济效果

影响氯化冶金经济效果的主要因素，是氯化冶金需要消耗价格仍然比较昂贵的氯化剂，而且反应能力强工艺效果好的氯化剂（如氯气、氯化氢气体），其再生返回利用问题，往往还不容易解决。因此，提高氯化过程中氯化剂的利用效率，尽可能降低氯化剂的消耗，扩大氯化剂的来源，有效地解决氯化剂的再生返回利用问题，是提高氯化冶金经济合理性，从而扩大氯化冶金应用范围的关键。其次，某些氯化过程的燃料消耗率较高，也可能成为降低氯化冶金经济效果的重要原因。因此，从氯化工艺与设备方面研究提高燃料利用效率以及解决某些氯化过程的废热利用问题，显然也是非常重要的。此外，为了提高氯化冶金的经济效果，必须充分发挥氯化冶金的有效性，提高综合利用的程度。

2．继续解决好氯化冶金的腐蚀问题

氯化剂和氯化过程的产物，都是一些强腐蚀性介质。因此，与其它冶金工艺比较，氯化冶金的腐蚀问题更为严重。近年来，虽然随着冶金及化学工业的发展，防腐蚀材料的供应，有了很大的改善，氯化冶金防腐蚀的研究工作，也取得了较好的成果，但

是，影响氯化冶金生产设备长期运转的可靠性的薄弱环节依然存在，还有待于进一步研究解决。

这些问题，是当前氯化冶金在实施其工业应用过程中所遇到的主要困难，也是继续开展氯化冶金工艺及理论研究工作的主要方向。

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第一章　氯和金属氯化物的性质

如前所述，氯化冶金的依据是金属氯化物的性质及其差异。氯化冶金的发展过程，实际上就是人们对金属氯化物的性质在认识上的深化与发展的过程。因此，研究金属氯化物的性质及其变化规律，对于氯化冶金这种提取冶金方法的掌握，无疑是十分重要的。

本章的基本内容，除了一般地介绍金属氯化物的性质及指出它们在氯化冶金中的意义以外，还试图从结构与性质的关系上，说明金属氯化物之间在性质上产生差异的原因与规律。

第一节　氯的基本性质

一、氯的原子、分子与离子

氯是元素周期表中第三周期第七族元素，原子序数 17，原子量为 35.453，原子半径为 0.99 Å（埃），电子结构为 $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$，最外层的电子数为 7，与稳定的惰性气体 8 电子外层结构相比较，少一个电子。

当氯以单质存在时，为了满足原子 8 电子外层的稳定结构，由二个原子共用一对电子，以典型的非极性共价键结合，形成双原子的气体分子。

氯原子的电子结构，使它具有较大的电子亲合能，倾向于从外部获得电子，成为负一价的离子，即

$$Cl + e \rightarrow Cl^- + 85 \text{ 千卡/克原子} \qquad (1\text{-}1)$$

所形成的离子半径为 1.81 Å。相反，欲使氯原子失去电子，则比较困难，需要供给很大的能量。使氯原子依次失去外层电子数所需要的能量是：

失去电子数	1	2	3	4	5	6	7
电离能，千卡/克原子	301	550	921	1220	1532	2240	2650

可见，氯不易形成正价离子，更不容易形成高价正离子。

二、氯的一般物理性质

因为氯是典型的共价型分子物质，分子之间的相互作用微弱，因而具有较低的熔点与沸点。氯的熔点为－102.4℃；沸点为－34.5℃。

氯在常温下是黄绿色的气体，比空气重2.5倍，1大气压和0℃时，每1立方米的氯气重3.214公斤。

氯气的比热为0.115卡/克·℃(15℃时)。

氯的沸点虽然较低，但与其它双原子气体如N_2、O_2、H_2比较，氯还是比较容易液化的。氯气的液化条件，可以从表1-1所列液体氯的蒸气压看出。例如，常压下将氯气冷却至－34.5℃，或者将30℃的氯气加压至8.6个大气压，均可使之液化。氯碱工业一般是用冷冻与加压相结合的方法，将氯气液化成为液氯，贮存在槽车或钢瓶内，以便于运输和供给用户使用。

液氯的比重于0℃时为1.4685公斤/升，1升的液氯相当于463升的气体氯。

液氯的比热为0.226卡/克·℃(0～24℃时)。－34.5℃下的气化潜热为67.4卡/克。

表1-1　　液氯的蒸气压

温度 ℃	蒸气压 绝对压力，大气压	温度 ℃	蒸气压 绝对压力，大气压
－50	362 毫米汞柱	＋5	4.25
－40	595 毫米汞柱	＋10	4.96
－35	745 毫米汞柱	＋15	5.69
－34.5	760 毫米汞柱	＋30	8.60
－30	1.21 大气压	＋40	11.14
－20	1.91 大气压	＋50	14.14
－10	2.60 大气压	＋60	17.59
0	3.64 大气压	＋70	21.58

三、氯的化学性质

氯气受热时，可以使之离解为原子，即

$$Cl_2 = 2Cl - 57.6 \text{ 千卡/克分子} \qquad (1\text{-}2)$$

其平衡常数按下式计算：

$$\log K_P = \log \frac{P^2_{Cl}}{P_{Cl}} = -\frac{5400}{4.51T} + 1.75 \log T - 4.09 \times 10^{-4} T + $$
$$+ 4.216 \times 10^{-8} T^2 + 0.93$$

t, ℃	985	1005	1023	1053	1075	1127	1151
$\log K_P$	−6.35	−6.02	−5.77	−5.4	−5.04	−4.37	−3.08

在 1 大气压下，各温度下的离解度(X)为：

T, K	800	1000	1200	1500	1700	2010	2300
X,%	0.051	0.445	2.18	12.0	27.2	59.4	86

与其它一些双原子气体比较，氯气还是比较容易离解的。不同气体分子的离解能如下：

气体	N_2	O_2	H_2	S_2	Cl_2	Br_2	F_2	I_2
离解能，千卡/克分子	226	119	104	100	57.6	46	38	36

氯气的离解能数值不高，说明它具有较大的化学活性，因为当它在化学反应过程中形成离子时，仍然可以析出较大的能量，即

$$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl + 2e \rightarrow 2Cl^- \qquad (1\text{-}3)$$
$$\Delta H^0 = 57.6 - 2 \times 85 = -112.4 \text{ 千卡/克分子}$$

由于氯原子倾向于获得电子，而金属又倾向于失去外层的价电子，因而，氯对金属元素的化学活性比较大，容易生成稳定的金属氯化物。但是，氯对非金属元素的化学活性则比较低，即使能够生成一些非金属氯化物，大多数也欠稳定。

氯与金属元素的化学作用以及金属氯化物的稳定性问题，我们将在下一节讨论。这里仅对氯与非金属元素及化合物的作用，扼要加以说明。

氯与氧及氮虽然能够用间接的方法形成一系列的化合物，但它们均不稳定，极容易分解为氯及相应的元素。

氯与碳可以在较低温度下发生如下反应：

$$C + 2Cl_2 = CCl_4 \qquad (1\text{-}4)$$

但低温下反应速度极小，因而工业上并不用这一反应来制取四氯化碳，而是用氯与 CS_2 的作用，并在催化剂(如 FeS)存在下，间接地制取四氯化碳。加热时，四氯化碳也不稳定，温度高于 475°C 即迅速分解。

氯与一氧化碳的作用，当有阳光照射或有催化剂(如活性炭)存在时，可在常温下按下列反应生成有剧毒的光气：

$$CO + Cl_2 = COCl_2 + 27 \text{ 千卡} \qquad (1\text{-}5)$$

光气在高温时也是不稳定的，500°C以上即完全分解。

氯与元素硫于低温时能很快生成 S_2Cl_2、SCl_2 及 SCl_4 等化合物，但它们均易受热分解。例如，S_2Cl_2 在 120°C左右的温度下便分解为 SCl_2 及 S_2，而 SCl_2 在 320°C 以上即完全分解为相应的元素。

氯与 SO_2 作用，可按下列反应生成二氯化硫酰：

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 + 22.3 \text{ 千卡} \qquad (1\text{-}6)$$

但这一反应只有在阳光直接照射或有催化剂(如樟脑)存在的条件下才能够进行。SO_2Cl_2 被加热至 300°C，即完全分解为 SO_2 及 Cl_2。

氯与水蒸气的反应则与上述情况不同，随着温度的升高，反应愈为剧烈。反应

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2 - 29.4 \text{ 千卡} \qquad (1\text{-}7)$$

为吸热反应，其逆平衡常数 ($K' = P^2_{H_2O} \cdot P^2_{Cl_2} / P^4_{HCl} \cdot P_{O_2}$) 与温度的关系为：

$$\log K' = 5750\,T^{-1} - 2.136\,\log T - 0.0085\,T$$

不同温度下的 $\log K'$ 值如下：

温度，°C	25	450	600	650	1980
$\log K'$	13.28	1.5	−0.05	−0.4	−4.3

因此，在用氯气作氯化剂进行高温氯化的过程中，水蒸气的存在是不利的，因为它会使氯气转变为氯化氢，从而降低氯气的利用效率。

四、氯气的溶解性

气体氯分子的结构特点是非极性的，因而，氯在极性溶剂中的溶解度很低。例如，氯在水中的溶解度就很小，随着温度的升高，其溶解度更小，见表 1-2。

表 1-2　　氯 在 水 中 的 溶 解 度

温度 °C	P①	Q②	温度 °C	P	Q	温度 °C	P	Q
0	4.610	1.46	19	2.328	0.7058	30	1.769	0.5722
6	3.411	1.08	20	2.260	0.7291	35	1.575	0.5103
10	3.095	0.9969	21	2.200	0.6098	40	1.414	0.3589
11	2.996	0.9652	22	2.143	0.6916	45	1.300	0.3227
12	2.900	0.9344	23	2.087	0.6737	50	1.204	0.4927
13	2.808	0.9048	24	2.005	0.6570	60	1.006	0.4294
14	2.720	0.8766	25	1.985	0.6411	70	1.0848	0.2792
15	2.635	0.8493	26	1.937	0.6257	80	0.672	0.2226
16	2.553	0.8230	27	1.891	0.6110	90	0.380	0.1268
17	2.474	0.7977	28	1.848	0.5913	100	0.000	0.000
18	2.399	0.7736	29	1.808	0.5845	—	—	—

注：① P——总压(Cl_2及H_2O)为 1 大气压下，1 体积水吸收的氯气体积。
② Q——同上条件下，100 克水中溶解氯的克数。

常压下，氯在饱和的水溶液中，约有三分之一被水解，按反应

$$Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl \qquad (1\text{-}8)$$

产生的次氯酸及其盐，均是一种强氧化剂，在氯化浸出过程中，起着重要的作用。

反应(1-8)的平衡常数(水解常数)值随温度升高而增大：

温度，°C	0	10	20	30	40	50	60
$K\times10^4$	1.6	2.6	4.1	5.6	7.2	8.5	9.8

氯在氯化钠水溶液中的溶解度比在水中更低，它在饱和氯化钠溶液中的溶解度仅为水中的四分之一，在其它浓度的氯化钠溶液中的溶解度列于表 1-3。

表 1-3　　氯在氯化钠水溶液的溶解度

（氯气体积/1体积水溶液）

温　度，℃		0	5	10	15	20	25	50	80
溶液浓度 NaCl%	9.97	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2	0.94	—	—
	16.01	1.9	1.6	1.3	1.06	0.90	0.75	—	—
	19.66	1.7	1.4	1.15	0.95	0.80	0.65	—	—
	26.39	0.5	0.44	0.40	0.36	0.34	0.30	0.20	0.05

氯在其它一些金属氯化物水溶液中的溶解度，往往比在氯化钠溶液中的溶解度要低。例如，氯化物浓度同为 6.2% 时，12°C 下氯在 100 毫升不同氯化物水溶液中溶解的克数为：

氯化物	$MnCl_2$	$MgCl_2$	NaCl
溶解度	0.2	0.233	0.245

氯在盐酸溶液中的溶解度也不高，溶解度与温度、盐酸浓度的关系列于表 1-4 及表 1-5。

表 1-4　　氯在不同温度的盐酸中的溶解度

（氯气体积/1体积盐酸）

温　度，℃		0	5	10	15	20	25	30	40
盐酸比重	1.046	4.1	5.1	4.1	3.5	3.0	2.5	2.0	1.25
	1.08	8.4	5.2	4.5	3.9	3.4	3.0	2.4	1.60
	1.125	7.3	6.7	6.1	5.5	4.7	4.0	—	—

表 1-5　　21°C时氯在不同浓度盐酸溶液中的溶解度

（氯气体积/1体积盐酸溶液）

盐酸浓度，克/升	0.00	3.13	9.40	12.54	31.34	125.36	219.38	313.40
溶　解　度	2.28	1.67	1.50	1.53	1.80	2.45	3.13	2.82

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：bbs.3s001.com

但是，氯在一些非极性溶剂如 CS_2、S_2Cl_2、CCl_4 中的溶解度，却是比较大的(见第五章图 5-6)。

第二节　氯化物的热稳定性

一、热稳定性及其量度

如上所述，氯是容易与金属元素反应生成金属氯化物的，但由于不同的金属元素与氯的作用情况不同，因而所生成的氯化物的热稳定性大不一样。所谓热稳定性，是指氯化物在受热时是否容易离解为低价的氯化物或相应的元素，如果易离解，说明氯化物的热稳定性低，反之则说明热稳定性高。

氯化冶金中常用一种金属氯化物来氯化另一种金属，例如金属的氯化精炼，或者用一种金属元素来还原另一种金属氯化物，例如金属氯化物的热还原，均是基于氯化物之间热稳定性的差异。因而，研究氯化物的热稳定性，具有重要的实际意义。

氯化物的热稳定性，可以直观地用其离解压来表示。离解压低，热稳定性高；离解压高，热稳定性低。如果外界氯气压力高于离解压，该氯化物可以稳定存在，反之则会分解。表 1-6 列出某些氯化物的离解平衡压力。

表 1-6　　氯化物离解平衡压力，大气压[8]

$CoCl_2$		$NiCl_2$		$CuCl_2$		CuCl	
t,°C	$\log P_{Cl_2}$	t,°C	$\log P_{Cl_2}$	t,°C	$\log P_{Cl_2}$	t,°C	$\log P_{Cl_2}$
300	−20.66	300	−19.59	219	−3.18	250	−21.66
350	−18.52	420	−15.00	267	−2.705	300	−19.02
400	−16.67	450	−14.10	340	−2.01	401	−15.47
500	−13.70	470	−13.55	420	−1.36	507	−12.98
600	−11.40	550	−11.74	458	−1.10	595	−11.42
700	−9.63	600	−11.71	495	−0.58	726	−9.60

表 1-6 数据表明，不同的氯化物，有不同的离解压，但均随温度升高而增高，说明随着温度的升高，氯化物稳定性降低。

在热力学上，为了定量地分析氯化物的热稳定性，还常用标准状态下的氯化物生成等压位（ΔZ_T^0）的大小来判断。ΔZ_T^0 愈小，说明金属与氯的结合能力愈大，所生成的氯化物的热稳定性也愈高；如果 ΔZ_T^0 愈大，则氯化物的热稳定性愈低。图 1-1 绘出了不同温度下某些氯化物的标准生成等压位[17]。

从图 1-1 可以看出：所有金属氯化物的标准生成等压位，在一般的冶金温度下都是负值，表明所有金属易被氯化，所生成的氯化物可以稳定存在。随着温度的升高，ΔZ_T^0 值变大，说明氯化物的稳定性，随着温度的升高而变低，与上述离解压的判断结果一致。

从图中的同一温度下 ΔZ_T^0 值，可以知道金属氯化物的相对稳定性，例如，$MgCl_2$ 要比 $TiCl_4$ 稳定得多，故金属镁可以使 $TiCl_4$ 还原得金属钛，本身变为氯化镁；金属铅可使 Cu、Ni、Co 等的氯化物还原为相应的金属，本身被氯化，但却不能使 $MnCl_2$ 还原。四氯化碳具有最低的热稳定性，因而碳不能使金属氯化物还原，但氢能使部分金属氯化物还原，而且其还原能力随着温度升高而增大。

图 1-1 只是大致地表示各种氯化物的热稳定性及其差别。在生产和科学研究工作中，常常需要较精确的 ΔZ_T^0 数值。按照化学热力学的一般方法，可推导不同温度下 ΔZ_T^0 值的计算通式：

$$\Delta Z_T^0 = A + BT\log T + CT^2 + DT^{-1} + ET$$

式中的各系数，即 A、B、C、D、E 等数值，可以从附录Ⅲ中查找。

自然，用来判断氯化物热稳定性的标准等压位 ΔZ_T^0，与其它一些基本热力学性质有着密切的关系。因此，有时候也可以直接应用已知的热力学性质数据，大致地判断氯化物的热稳定性。例如，ΔH_T^0 越小，说明氯化物的热稳定性越高；ΔS_T^0 越大，则稳定性也愈高。当然，C_P、ΔH_T^0、ΔS_T^0 等的重要性决不仅限于此，它们在氯化冶金的理论与工艺计算过程中，常得到广泛的应用。有关氯化物的基本物理化学性质数据列于附录Ⅰ中。

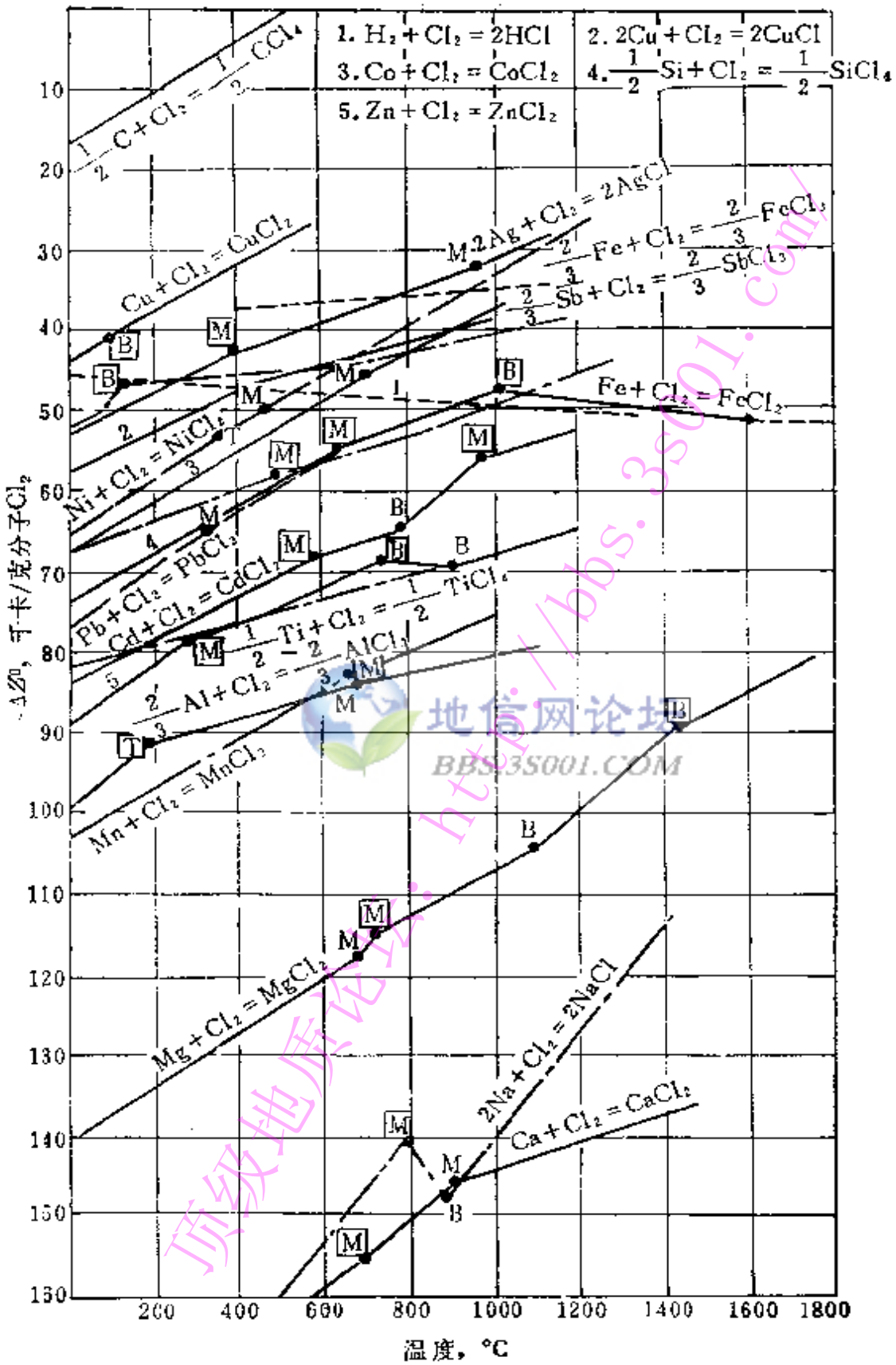


图 1-1　某些氯化物的 ΔZ^0-T 关系图

T—金属的晶型转变温度；M—金属的熔点；[T]—氯化物的晶型转变温度；[M]—氯化物的熔点；B—金属的沸点；[B]—氯化物的沸点

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

二、低价氯化物的稳定性

不仅不同金属氯化物之间的热稳定性有很大的差别，就同一种金属的不同价态的氯化物来说，它们之间的热稳定性差异，也常常是很大的。

氯化物与氧化物及硫化物相似，一般是低温时有利于高价氯化物的稳定存在，而温度升高则有利于低价氯化物的出现。例如铂能够形成四种不同价态的氯化物，当氯气为 1 大气压时，不同价态氯化物的稳定存在区间如下：

氯化物	$PtCl_4$	$PtCl_3$	$PtCl_2$	PtCl
温度，℃	＜370	370～430	435～581	581～583

上述表 1-6 所列举的 $CuCl_2$ 与 CuCl 的离解压数据，也说明高温时，低价氯化物比高价氯化物稳定。

除了一般已知的低价氯化物以外，随着试验研究技术的发展，已经发现许多金属可以形成不常见的低价氯化物。如质谱分析研究指出，在高温蒸气中发现碱土金属、铝、锌、镉及镍等能形成一价氯化物。这些低价氯化物的形成，一般是由于最外层电子——s 电子闭合对的形成，使之保留一个 s 层电子。如 Mg、Al 等金属，一般分别失掉 $3s^2$ 及 $3s^2 3p^1$ 电子，形成 $MgCl_2$ 及 $AlCl_3$；但由于闭合电子对的形成，保留了 $3s^1$ 电子，从而形成 MgCl 及 $AlCl_e$。

一般低价和相应的高价氯化物的生成热列于表 1-7 中[3]。比较表 1-7 中的生成热，可见，在室温下，大多数低价氯化物是不可能稳定存在的，它们会分解为相应的金属及高价的氯化物。但其中 Tl、In 和 Ga 的低价氯化物是例外，在室温下稳定。

一种金属的不同价态氯化物的稳定性不同，在氯化冶金中常利用这一特点，以达到分离与提取金属的目的。例如，氯与铝相互作用时，体系中存在下列反应：

$$2\,Al_{(固)} + AlCl_{3(气)} \underset{低温}{\overset{高温}{\rightleftharpoons}} 3\,AlCl_{(气)} \qquad (1\text{-}9)$$

表 1-7　　氯化物的生成热及晶格能

低　价	U 千卡/克分子	$-\Delta H_{生}$ 千卡/克分子	高　价	$-\Delta H_{生}$ 千卡/克分子
MgCl	179.3	25.0	$MgCl_2$	153.4
CaCl	157.9	29.0	$CaCl_2$	190.0
SrCl	151.8	39.1	$SrCl_2$	198.0
BaCl	144.5	40.2	$BaCl_2$	205.6
AlCl	173.8	18.6(16.5)	$AlCl_3$	166.2
TlCl	177.5	50.0(48.99)	$TlCl_3$	83.9
ZnCl	210.7	23.0	$ZnCl_2$	99.4
CdCl	202.1	28.4	$CdCl_2$	93.0
InCl	175.50	44.8(44.5)	$InCl_3$	128.4
GaCl	181.9	35.4	$GaCl_3$	125.4
SnCl	173.8	29.5	$SnCl_2$	83.6
PbCl	182.4	22.9	$PbCl_2$	85.8
SbCl	200.9	−1.3	$SbCl_3$	91.6
BiCl	180.1	20.3	$BiCl_3$	90.8

注：括号内数据为实测，其余为由晶格能计算。

地质网论坛 BBS.3S001.COM

此反应的平衡常数与温度的关系为

$$\log K_P = -19.742\,T^{-1} + 12.036$$

即在高温时，可以形成稳定的 AlCl 蒸气，当温度降低时，AlCl 又会分解成为金属铝及 $AlCl_3$。此反应称为歧化反应，是应用于生产或精炼铝的一种氯化冶金工艺的依据。

歧化反应应用的另一个例子，是锆铪分离。$ZrCl_4$ 与 $HfCl_4$ 共存时，$ZrCl_4$ 可被 $ZrCl_2$ 还原，即

$$ZrCl_{4(气)} + ZrCl_{2(固)} \xrightarrow{390\sim405^{\circ}C} 2\,ZrCl_{3(固)} \qquad (1\text{-}10)$$

而 $HfCl_4$ 却不会被还原，因而可使铪呈 $HfCl_4$ 蒸气除去。继而将反应（1-10）所得之 $ZrCl_3$ 在稍高温度下发生歧化反应，即

$$2\,ZrCl_{3(固)} \xrightarrow{420\sim450^{\circ}C} ZrCl_{4(气)} + ZrCl_{2(固)} \qquad (1\text{-}11)$$

从而获得较纯的 $ZrCl_4$ 蒸气，并产生 $ZrCl_2$ 返回利用于反应（1-10）。

歧化反应的程度，主要决定于该金属不同价态氯化物稳定性的差异程度。

三、关于稳定性的相对意义

上面所谈的氯化物稳定性及其量度。均指标准状态而言。在非标准状态下的实际过程中，氯化物稳定性的定量分析应按下列范特荷甫方程考虑，即

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 + RT\ln Q_P$$

氯化物实际稳定性的量度 ΔZ_T 与上述 ΔZ_T^0 有所不同，ΔZ_T 不仅与温度有关，而且与反应的压力商值(Q_P)有关，即与外界的氯气分压有关。因此，氯化物的热稳定性具有相对的意义，它既受温度的影响，又受外界氯气分压的影响。现以钛和氯的反应为例，来说明这一问题。

图 1-2 表示钛与氯反应体系中各组分的稳定存在区域。由图可见，在一定范围内固定温度而改变体系中的氯气分压，可以使相应氯化物的稳定性发生变化。例如，既可使 Ti 与 Cl_2 作用生成 $TiCl_2$ 也可使 $TiCl_2$ 离解为 Ti 及 Cl_2。而在一定范围内固定氯

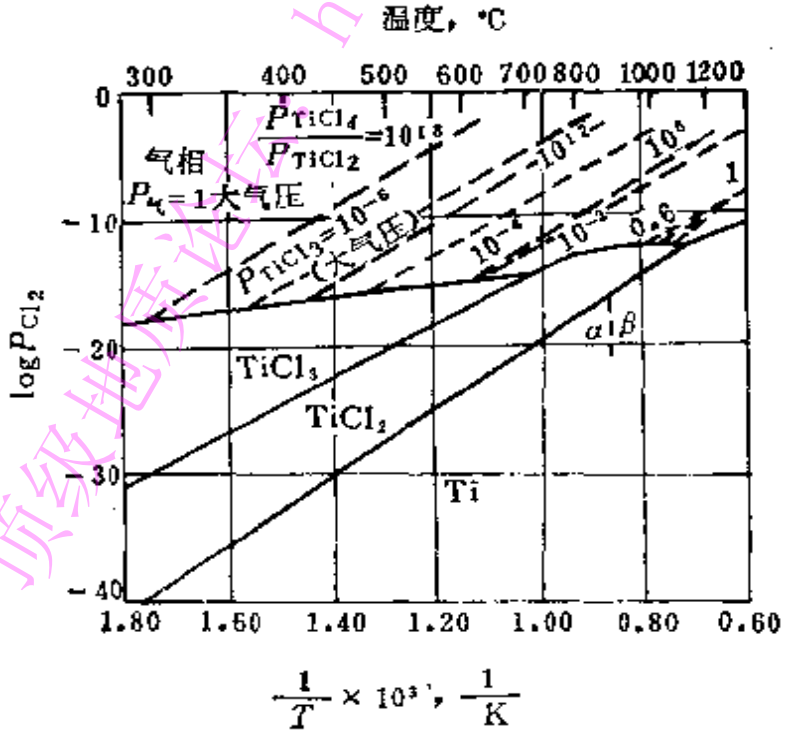


图 1-2 Ti-Cl_2 系的平衡图

顶级地质论坛 http://bbs.sstool.com/

气分压时，温度的改变也可以达到同样的结果。实际上，我们在说明（表 1-6）氯化物稳定性的离解压概念时，也已经包含有氯化物稳定性的这种相对意义。

第三节　金属氯化物的晶体结构[4,5,6]

固态金属氯化物都是晶体物质。如同其它的化合物一样，氯化物的性质，是由其晶体结构的特征所决定的，二者有着内在的联系。研究氯化物晶体结构的特征，将有助于我们理解以下各节所讨论的氯化物的各种特性及其差异规律。

任何化合物晶体的结构，即各种晶格类型的形成，基本上是由组成晶体的粒子（离子、原子）间的数量关系、大小关系和相互影响（如离子间的相互极化作用）等三方面的因素所决定的。因此，不同价态的金属氯化物，由于金属离子与氯离子之间的数量关系（例如 $MeCl$、$MeCl_2$、$MeCl_3$…等）不同，它们的晶体结构类型显著不同；就同一价态的金属氯化物来说，其离子间的数量关系已被确定，则它们的晶体结构类型，便随着氯化物中离子的大小关系（金属离子与氯离子的半径比）和相互极化作用的程度而变化。

碱金属氯化物，是典型的离子化合物，它们的晶体，是典型的离子晶体。在这种晶体中，晶格结点上排列着的粒子是碱金属离子与氯离子，它们之间结合的化学键是离子键，即碱金属离子与氯离子是依靠离子过剩电荷间产生的静电力（排斥与吸引）联结起来的。在这种晶体中，找不出单个的分子，每一个离子被一定数量的异电荷离子包围，整个晶体可视为一个庞大的分子。这些事实已被 X 射线衍射分析所证实。

由于各种碱金属离子的半径不同，它们与氯离子的半径比值（r^+/r^-）也就不同，因此碱金属氯化物虽然同属离子型晶体，但其具体结构，即晶格类型是互有差别的。它们的差别表现在碱金属离子周围配置的氯离子数（所谓配位数）不一样。在碱金属中，铯的离子半径（1.65 Å）最大，每个铯离子可被 8 个氯离子

(Cl^-)包围，而每个氯离子也被 8 个铯离子(Cs^+) 包围着，形成配位数为 8 的体心立方晶格。除铯以外的其它碱金属，它们的氯化物晶体结构，均属于以 NaCl 为典型的，具有配位数为 6 的面心立方晶格。

与碱金属氯化物具有同一化学式的金属氯化物，亦即一价金属氯化物中，已知一价铊的氯化物(TlCl)，其晶体结构属于 CsCl 型。银离子(Ag^+) 的半径 (1.13 Å) 虽然介于 Na^+ 与 K^+ 之间，AgCl 的晶体结构还属于具有配位数为 6 的 NaCl 型晶体。但是，Ag^+ 具有 18 电子外层结构，它与 Cl^- 的作用较 Na^+ (具有 8 电子外层结构) 与 Cl^- 为大，所以 AgCl 晶体已显示出一定的共价键特征，其性质与 NaCl 比较将有很大的差别。

Cu^+ 的半径 (0.96 Å) 约与 Na^+ (0.95 Å) 相当，但也由于 Cu^+ 具有 18 电子外层结构，与 Cl^- 的极化作用强，CuCl 已偏离离子化合物，实际上是共价化合物，其晶体结构不属于 NaCl 型，而属于具有配位数为 4 的立方 ZnS 共价型晶体。

可见，对一价金属氯化物来说，虽然它们的离子数量关系相同 (即金属离子数与氯离子数比例为 1:1)，但由于金属离子的大小不同和离子间的极化作用不同，故结果是分属于上述三种不同的晶格类型。

二价金属氯化物，属于 MeX_2 型的无机化合物。在晶体化学中，对于这种化合物的晶体结构类型，按其中离子间极化作用的强弱和正、负离子半径比的大小，总结为如下的递变规律：

极化：弱 → 强

半径比 (r^+/Cl^-)：大 → 小

晶体类型：CaF_2 型→TiO_2 型→$CdCl_2$ 型→分子晶体

因为二价金属离子(Me^{+2})与 Cl^-间的极化作用比较强，二价金属氯化物没有 CaF_2型的晶体结构，二价金属氯化物中，极化作用最弱的 $CaCl_2$、$BaCl_2$、$SrCl_2$及 $EuCl_2$、$YbCl_2$等，具有金红石(TiO_2)型的晶体结构，它们的化学键仍主要为离子键特征。这种晶体的晶格配位数为 6:3，即每个金属离子被 6 个 Cl^-包围，而

其中每个 Cl^- 则被 3 个金属离子包围。

大多数的二价金属氯化物，如 $MnCl_2$、$FeCl_2$、$NiCl_2$、$CoCl_2$、$CdCl_2$、$ZnCl_2$、$MgCl_2$等具有 $CdCl_2$型的层状晶体结构。这种晶体的配位情况是，每个正离子系在一负离子八面体的中央，而每个负离子则在一个正离子三角形重心的上方或下方，以配位数为 6:3 形成一个层型分子。分子中的化学键是具有一定共价性的离子键，但层与层之间的结合，则主要靠分子间键。分子间的键能是比较弱的，比上面所说的化学键（离子键及共价键）小几十到几百倍。

在二价的金属氯化物中，已知仅 $HgCl_2$是比较典型的共价键分子化合物，其晶体类型是分子晶体。分子晶体与上面所说的离子晶体显著不同。在分子晶体中，晶格结点上排列着的粒子是分子。就分子中的原子间而言，它们靠键能很大的共价键结合，因而相当牢固，但晶体中分子间的结合，由于靠的是分子间键而比较微弱。

随着金属离子电荷的增高，氯化物中的离子极化作用越来越强。因此，高于二价以上的金属氯化物，除 UCl_3仍具有对称的离子晶体结构以外，大多数的金属氯化物，一般只有层型晶体结构，如 $CrCl_3$、$FeCl_3$、$ZrCl_4$、$HfCl_4$、$ThCl_4$、$PuCl_4$、UCl_4、$NpCl_4$……以及分子晶体结构，如 $SbCl_3$、$SiCl_4$、$TiCl_4$等。

四价以上的金属氯化物，则大多具有分子晶体结构，而五价金属氯化物的晶体结构比较复杂。例如，$MoCl_5$ 在气态时呈单分子，在晶体中呈二聚分子存在；$SbCl_5$在固体时为三角形双锥体分子；U_2Cl_{10}无论在气态或固态时均呈二聚分子存在。已知的六价金属氯化物为数不多，如 $TeCl_6$、WCl_6、$ReCl_6$及 UCl_6等，它们均为分子晶体结构。

根据以上粗略的讨论，我们可以看出：随着金属离子价数的增高，所形成的不同价态的金属氯化物，其晶体结构由典型的离子晶体向分子晶体过渡；对于同一价态的金属氯化物来说，由于金属离子半径以及电子构型的不同，表现出不同的极化性能，从

地信网论坛 http://bbs.3s001.com/

而使氯化物晶体可能具有不同的结构型式，即使同属于一个类型的晶体结构，不同金属的氯化物可能也具有明显的性质差异。这些情况，我们将会在以下各节的讨论中，得到更进一步的理解。

显然，不同类型晶体所表现出来的不同性质，与其晶体中质点间结合的牢固程度有着密切的关系。对于离子晶体来说，常用晶格能的大小来衡量离子间结合的牢固程度，晶格能越大，结合越牢固。晶格能越小，结合牢固程度越低。所谓晶格能，是指在一定温度下，由气态离子结合成1克分子晶体物质所放出的能量。晶格能可用实验方法测定，也可用基于理论推导所得的公式进行近似的计算。

第四节　氯化物的熔点

如上所述，组成金属氯化物晶体的质点——离子或分子，是有规则地排列在空间晶格的结点上，靠质点间的相互作用力所制约的。在一定温度下，质点只能在晶格结点上作一定程度的振动，而不能发生相对的位移。随着温度的升高，质点的振幅越来越大，当达到一定温度——熔点时，质点间的作用力再不能使质点保持原来的空间位置，质点间的平均距离增大，固体熔(转)化为熔(液)体。革命导师恩格斯在«自然辩证法»中指出："**物理学的所谓常数，大部分不外是这样一些关节点的名称，在这些关节点上，运动的量的增加或减少会引起该物体的状态的质的变化，所以在这些关节点上，量转化为质。**"熔点正是物质存在状态的关节点，熔化是质点运动由量转化为质的体现。

总的说来，金属氯化物比相应金属的氧化物和金属本身，大都具有较低的熔点，但是，不同金属氯化物之间，熔化温度的差别还是很大的，一大部分氯化物的熔点在200～400°C左右，一些氯化物甚至在室温下就熔化，但另一部分却要在1000°C左右才熔化（见附录Ⅰ）。金属氯化物的这些特点，归根到底是由氯化物的晶体结构所决定的。

具有离子晶体结构的氯化物，一般具有高的熔点，因为这种

晶体中质点之间具有较大的作用力，而且结构紧密，各个方向之间对称均匀。从列于表 1-8 的某些化合物的熔点与晶格能可以看出：氯化物的熔点比相应元素的氧化物或氟化物的熔点要低，这是由于晶格能较低的缘故。但就同一类氯化物来说，较高的晶格能并不总是表现出较高的熔点，这主要是由于离子间的极化造成

表 1-8　　某些化合物的熔点与晶格能[7]

化合物	晶格能 $U_{实测}$ 千卡/克分子	晶格能 $U_{实测}$ 千卡/克当量	熔点 °C	化合物	晶格能 $U_{实测}$ 千卡/克分子	晶格能 $U_{实测}$ 千卡/克当量	熔点 °C
LiF	240.1	240.1	842	$CaCl_2$	545.5	272.8	772
NaF	215.0	215.0	995	$SrCl_2$	494.0	247.0	868
KF	190.4	190.4	846	$BaCl_2$	478.3	239.1	958
RbF	181.2	181.2	780	MgO	940.0	470.0	2800
CsF	172.8	172.8	683	CaO	852.9	426.5	2572
LiCl	193.3	193.3	614	BaO	747.0	373.5	1923
NaCl	185.0	185.0	800	MgF_2	668.8	334.4	1270
KCl	165.0	165.0	790	CaF_2	617.2	308.6	1418
RbCl	158.9	158.9	717	BaF_2	547.7	273.8	1280
CsCl	148.9	148.9	646	$AlCl_3$	1280.0	426.6	194
$MgCl_2$	603.8	301.9	718	Al_2O_3	3618.0	603.0	2050

的。例如，碱金属的氯化物，其晶格能随着碱金属离子的半径由 Cs^+ 至 Li^+ 减小而增大，熔点相应地从 CsCl 到 NaCl 增高，而 LiCl 却具有最低的熔点。这是因为 Li^+ 的半径比其它碱金属离子小得多，它与 Cl^- 的极化作用较强，虽然由此而使 Li^+ 与 Cl^- 之间的键能增大，但离子对之间的键力却削弱了，后一因素使 LiCl 的熔点降低。离子间极化对氯化物熔点的影响，从 NaCl 与 AgCl 的比较中可以更为明显地看出。AgCl 与 NaCl 虽属同一类型的离子晶体，但由于 Ag^+ 与 Cl^- 的相互极化作用要强得多，因而 AgCl 的熔点仅为 455°C，而 NaCl 的熔点却高达 800°C。

具有层状晶体结构的二价金属氯化物，由于层间的结合比较

弱，因而一般具有低的熔点，如$CdCl_2$为568℃，$ZnCl_2$为365℃，$CoCl_2$最高也只有735℃。

高价氯化物由于离子间极化作用更强，其熔点均低。例如，具有层状结构者，熔点常在200～300℃以下，而具有分子晶体结构的氯化物，熔点常在室温以下。

对同一元素的不同价态氯化物来说，其熔点一般也服从上述的变化规律，即低价氯化物的熔点比较高，例如：

氯化物	熔点，℃	氯化物	熔点，℃	氯化物	熔点，℃
$ZrCl_2$	727	$ZrCl_3$	627	$ZrCl_4$	437
$HfCl_2$	727	$HfCl_3$	627	$HfCl_4$	432
$TiCl_2$	1025	$TiCl_3$	920	$TiCl_4$	−23
UCl_3	835	UCl_4	590	UCl_5	179

但也有例外，例如，铟的氯化物就是如此，如$InCl_3$熔点为586℃，$InCl_2$ −235℃，InCl −225℃。

氯化物熔化时，处于熔点（T_f）下的固体与液体保持平衡状态，于是：

$$\Delta Z^0_f = \Delta H^0_f - T_f \Delta S^0_f = 0$$

$$\Delta H^0_f = T'_f \cdot \Delta S^0_f$$

ΔH^0_f 称为熔化热，即氯化物熔化所要吸收的热量；$\Delta S_f{}^0$ 称为熔化熵。氯化物的熔化热列于附录Ⅰ中。

当二种金属氯化物混合时，其熔化温度随组成的性质及含量而变，其一般规律是混合体系的熔化温度均低于各别组成的熔点。根据阳离子结构性质的差异，混合体系可形成固溶体、共晶或化合物。碱金属氯化物二元系的熔度图如图1-3所示。此图表明当二种氯化物的阳离子半径相近，结晶性质相同时，则形成固溶体，熔化温度随组成变化而连续变化；当二者半径相差较大，结晶性质不同，但极化性质近似时，则形成低熔点共晶。而象$KCl-CaCl_2$、$KCl-MgCl_2$等体系中，由于阳离子性质相差甚大，特别是极化性质相差大，则会形成一些不稳定的或稳定的复杂氯化物，其熔度图如图1-4所示。

BBS.3S001.COM

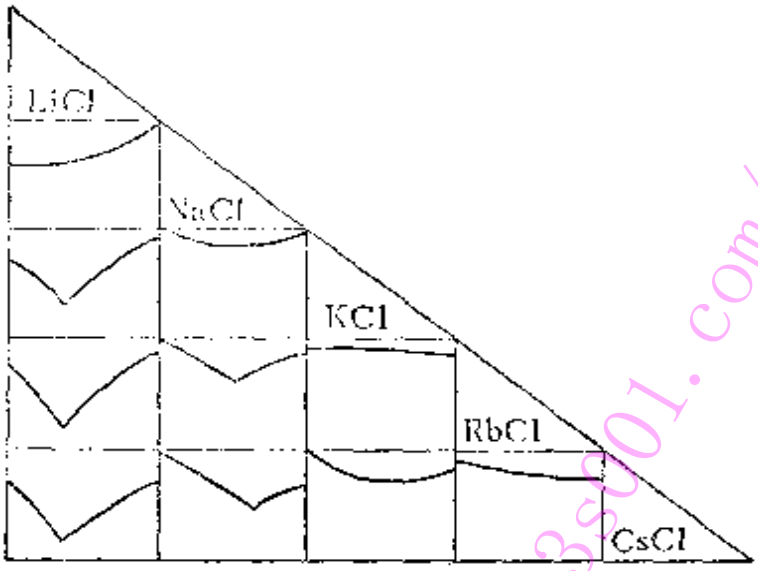


图 1-3　碱金属氯化物二元系相图

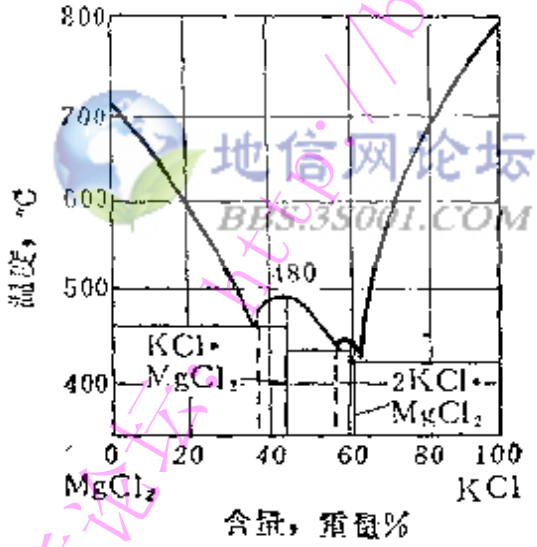


图 1-4　KCl–$MgCl_2$ 二元系相图

氯化物因另一氯化物加入而降低熔点的原理，与水溶液因溶质存在而降低冰点是类似的，因而计算溶液冰点下降的方法，同样适用于氯化物熔体。

第五节　氯化物的沸点与蒸气压

氯化物的沸点，与熔点一样，是受热过程中发生状态转变的一个“关节点”，也是质点的运动由“量转化为质”的表征。

如前所述，不管氯化物是处于晶体或熔体状态，其中的质点总是处于不断的热运动状态中，而表面层的某些质点，其运动的剧烈程度，常常大大超过平均一般水平，因而可以克服质点间原有的作用力，脱离表面层飞向气体空间，转变为蒸气状态。这种转变趋势的大小，通常以氯化物的饱和蒸气压表示。随着温度的升高，质点热运动越加剧烈，高能质点越来越多，蒸气压也越来越大。当蒸气压达到与外界压力相等时，蒸发汽化不仅在表面产生，而且可以在熔体内部发生，从而产生沸腾现象，此时的温度就叫做沸点。有一些氯化物，在固体状态时，其蒸气压随着温度的升高便可以达到与外界压力相等的程度，此时的温度，常称为升华点。有关氯化物的沸点与升华点列于附录Ⅰ。

大部分的金属氯化物，都有着较低的沸点，其差异规律与熔点相似：具有离子晶体结构的碱金属及碱土金属氯化物的沸点较高，具有层状结构的二价金属氯化物，有较低的沸点，而高价金属氯化物，由于主要呈分子晶体结构，其沸点最低。

蒸发是一个吸热过程，蒸气压随着温度升高而增大。根据热力学的推导，蒸气压与温度具有如下的关系：

$$\frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

式中：ΔH_v 称为蒸发潜热或升华潜热。

若不考虑ΔH_v随着温度的变化而变化，上式的积分结果为：

$$\log P=-\frac{\Delta H_v}{2.303\,RT}+I$$

可写成

$$\log P=\frac{A}{T}+B$$

式中 A、B 为常数，其中 $A=\dfrac{-\Delta H_v}{2.303\,R}$。

若考虑 ΔH_v 随着温度变化而变化，则因为

$$\left(\frac{\partial(\Delta H_v)}{\partial T}\right)_P=\Delta C_P=C_{P(汽)}-C_{P(液)}$$

因而 $$\log P = -\frac{\Delta H_v}{2.303RT} + \frac{\Delta C_P}{R}\log T + I'$$

或写成 $$\log P = AT^{-1} + B\log T + C$$

如果进一步考虑 C_P 也会随温度变化，即 $C_P = f(T)$时，可将 C_P 与温度的函数关系式代入上列有关式子，经积分整理后得到：

$$\log P = AT^{-1} + B\log T + CT + D$$

此式便为蒸气压与温度关系的通式，其中的常数 A、B、C、D 等，对于大多数氯化物来说，均已由实验测定，列于附录Ⅳ。

氯化物在不同温度下的蒸气压，示于图 1-5 及表 1-9 中。

上述的蒸发潜热 ΔH_v，实际上与温度有关。根据上述蒸气压与温度的关系式，当测得相差不大的两点温度下的蒸气压时，可按下式计算，即

$$\Delta H_v^0 = 4.575\, T_1 T_2 \frac{\log P_1 - \log P_2}{T_1 - T_2}$$

在沸点 (T_b) 温度下，ΔH_v^0 与 T_b 之比值为蒸发熵 (ΔS_v^0)，即

$$\frac{\Delta H_v^0}{T_b} = \Delta S_v^0$$

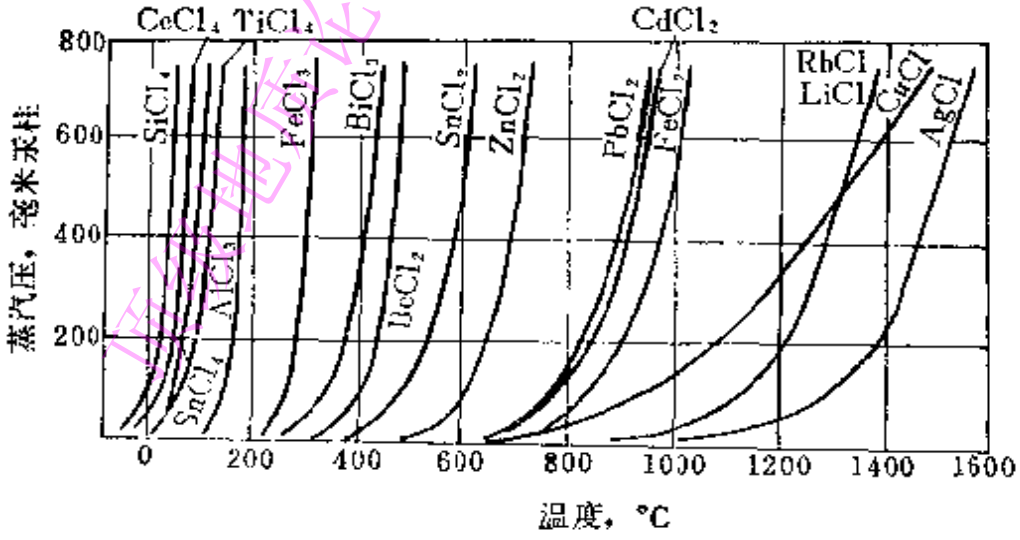


图 1-5 氯化物蒸气压与温度的关系

地信网论坛 bbs.3s001.com

表 1-9　　某些氯化物不同蒸气压下的温度，℃[3]

氯化物	蒸气压，毫米汞柱									
	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
AgCl	912	1019	1074	1134	1200	1242	1297	1379	1476	1564
$AlCl_3$	100	1164	123.8	131.3	139	145.4	152	162	172	180
$AsCl_3$	−11.4	+11.4	23.5	36.0	50	587	70.9	89	110	130
$BeCl_2$	291	328	346	365	384	395	411	435	461	487
$BiCl_3$	—	242	264	287	311	324	343	372	405	441
$CdCl_2$	—	618	656	695	736	762	797	847	908	967
$CoCl_2$	—	—	—	—	770	801	843	909	974	1050
CuCl	546	645	702	766	838	886	960	1077	1249	1490
$FeCl_2$	—	—	708	737	779	805	842	897	961	1026
$FeCl_3$	194	221.8	235.5	246	257	263.8	272.5	285	298	319
$MnCl_2$	—	736	778	825	879	913	960	1028	1108	1196
$NiCl_2$	671	731	759	789	821	840	866	904	945	987
$TiCl_4$	−13.9	9.4	21.3	34.2	78	58	71	91	113	136

地信网论坛

蒸发熵是指物质由液态转化为气态时熵值的变化，也就是氯化物在液态和气态的分配几率之差。根据物理化学中讨论过的特鲁顿规则：绝大多数化合物及元素的蒸发熵，在正常沸点时为一常数，其值为 21 卡/度·克分子。表 1-10 列出某些氯化物的实测蒸发熵值。

表 1-10　　某些氯化物的蒸发熵值

氯化物	ΔH_b^0 卡/克分子	T_b K	ΔS_b^0 卡/度	氯化物	ΔH_b^0 卡/克分子	T_b K	ΔS_b^0 卡/度
$TiCl_4$	8650	410	21.9	$SnCl_2$	21016	888	23.6
$BiCl_3$	17300	714	24.2	NaCl	40700	1738	23.5
$FeCl_2$	30200	1299	23.2	$ZnCl_2$	27499	1003	27.4
KCl	39000	1680	23.2	AgCl	42520	1837	23.1
$MgCl_2$	32700	1691	19.4				

顶级地质论坛：http://bbs.5501.com/

从上表所列数据可看出，多数氯化物的 $\Delta S_{\text{蒸}}^{\circ}$ 实测值，与 21 卡/度·克分子比较，误差约为±2 卡/度·克分子，但也有些例外，主要是由于特鲁顿规则不适用于有重聚蒸气分子的氯化物。从上述规则可以看出，蒸发潜热越大者，其沸点必高，并按此规则可以从已知的沸点数据近似地估计氯化物的蒸发潜热。

当两种氯化物组成混合熔体时，其蒸气压与单一的氯化物的蒸气压不同。如果氯化物相互形成复杂的化合物，情况是比较复杂的，我们将在第八节讨论。当氯化物之间形成简单的互溶熔体时，其蒸气压变化规律可以适应拉乌尔定律，但是，只有二种氯化物的结构相近似时，才适合拉乌尔定律，而一般是会出现不同程度的正负偏差的。

第六节　氯化物的挥发与冷凝

一、氯化物挥发的动力学[8]

由于氯化物大多具有不同的挥发性能，因而在氯化冶金中，挥发过程常常是一个重要的工艺过程。例如，氯化物的精馏提纯，就是纯粹的挥发过程。在氯化挥发焙烧过程中，虽然氯化是过程的主要矛盾，但在某些条件下，当挥发速度小于氯化物的生成速度时，由于界面上覆盖着一层氯化物，妨碍着氯化反应继续进行，此时，挥发速度也就成为过程的主要矛盾了。因此，研究氯化物的挥发速度，具有重要的实际意义。

在一定温度下，易挥发的氯化物，具有较大的蒸气压，因此一般也有较大的本能挥发速度。但在常压下，已挥发的蒸气分子质点，由于受到炉气中其它气体分子质点的碰撞，几乎又被折回到原来的挥发表面。这样，回凝的速度实际等于本能的挥发速度，实际挥发速度等于零。因此，氯化物的挥发速度，既与氯化物的饱和蒸气压(P_s)有关，又与挥发表面上炉气的实际压力(P)有关。前者主要决定于氯化物的本性和温度，后者决定于挥发气体排除的速度。以下我们分别讨论真空与非真空条件下氯化物挥发过程的某些特点。

1．真空条件下的挥发速度

如果系统的压力减弱到一定程度，足以使蒸发的质点不受另一质点的碰撞而折回挥发表面时，回凝速度将为零，实际挥发速度可以达到最大值。根据气体分子运动的理论推导，真空条件下氯化物的最大挥发速度为：

$$i_0 = P_s\sqrt{\frac{M}{2\pi KT}} \quad \text{克/厘米}^2\cdot\text{秒}$$

式中 P_s——氯化物在 T K温度下的饱和蒸气压，毫米汞柱；

M——氯化物的克分子量；

K——波茨曼常数，1.38×10^{-16} 尔格/度。

可见，最大挥发速度取决于饱和蒸气压。由于饱和蒸气压(P_s)随着温度升高而增大，因而 i_0 也随着温度升高而增高。按此式计算的结果示于图1-6。

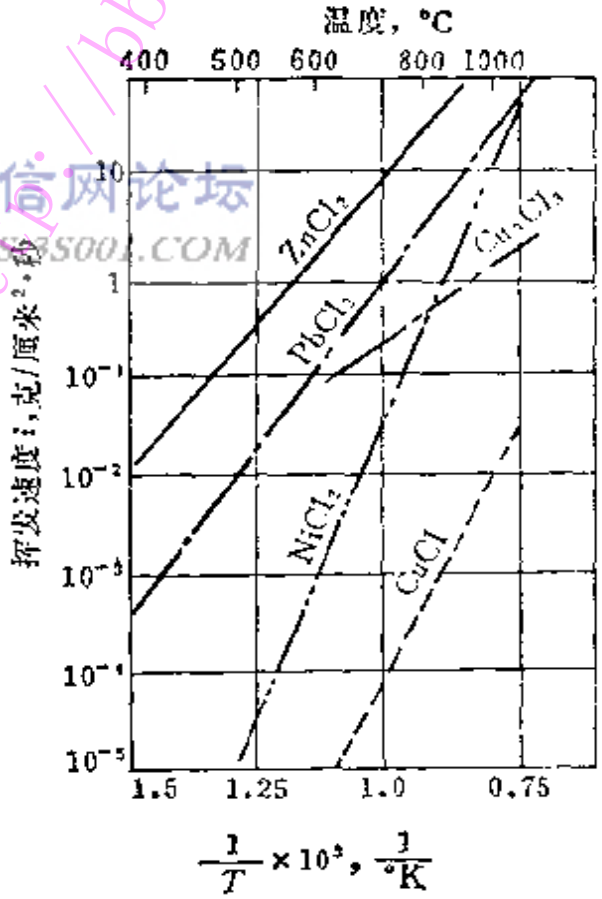


图 1-6 氯化物最大挥发速度与温度的关系

实践表明，当系统的剩余压力高于1微米汞柱，即挥发表面上存在有一定的实际蒸气压力（P）时，会使一部分挥发出来的质点因碰撞而返回冷凝。此时的挥发速度应为：

$$i = \alpha(P_s - P)\sqrt{\frac{M}{2\pi KT}}$$

克/厘米²·秒

因此，随着剩余压力的增大，挥发速度将会降低。式中的 α 是因为回凝而取的系数，一般

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

由实验测定。

2．非真空条件下的挥发速度

由于局外气体分子的存在，会影响挥发产物的扩散，加之挥发是一个吸热的过程，热的传递也会对挥发速度带来一定的影响，因而非真空条件下的挥发过程要复杂些。

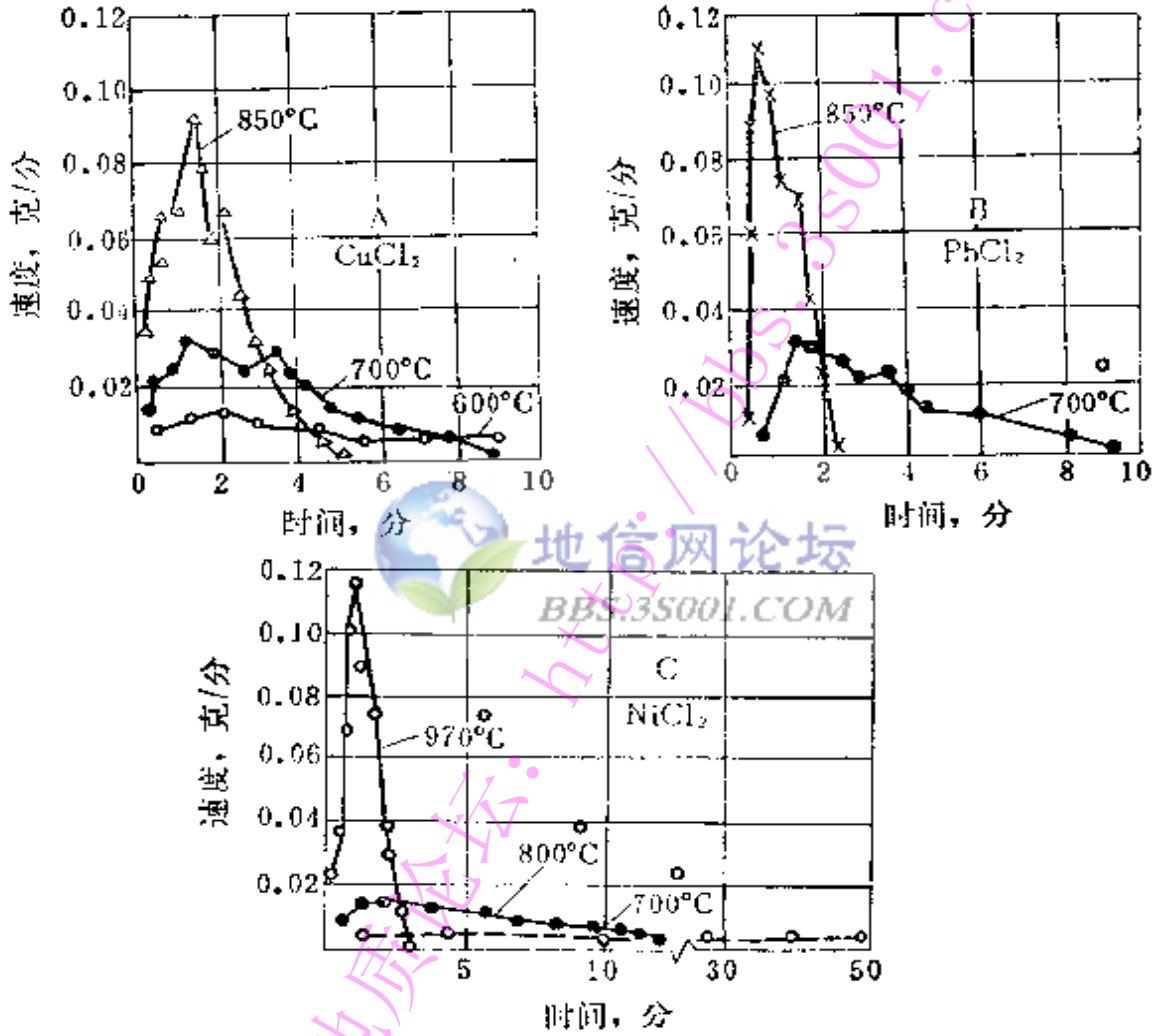


图 1-7　金属氯化物的挥发速度

图 1-7 是在氩气保护下，用热重法研究某些金属氯化物挥发速度所得的结果。我们可以基于这一实际测定结果，讨论不同的因素对挥发速度的影响。

首先，可以从图 1-7 中看到的是，速度曲线具有明显的最大值，其中图 *A* 及 *B* 所示的速度曲线还具有两个最大值。速度曲

地信网论坛 BBS.3S001.COM
地级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

线的这一特点，反映出热的传递对氯化物挥发所带来的影响。当试样开始受热时，内外温差比较大，此时对热量在试样中的传递最为有利，整个试样的温度急剧上升，因而挥发速度提高很快。当试样内外温差接近于零时，热传递速度恒定而最小，于是挥发速度开始降低，速度曲线出现第一个最大值。随后，由于试样的熔化，需要较多的热量，挥发速度继续下降，当试样全部熔化后，热量只消耗于挥发，从而使挥发速度又有所提高，出现第二个最大值。在图中 C 所反映的 $NiCl_2$ 挥发曲线上不存在第二个最大值，显然是因为 $NiCl_2$ 没有熔点而直接升华的缘故。

其次，图 1-7 所示的所有速度曲线表明，自出现最大值以后，其总的趋势是随着时间的延长而下降的。这是因为随着时间的延长，试样面积因挥发而减小所造成的。一般说来，当传热及氯化物的扩散不影响挥发速度时，挥发速度正比于挥发面积。这是挥发过程所遵循的一般动力学规律。我们可以用氯化铜的挥发为例，进一步说明这一规律。

假设氯化铜的试样为具有原始半径为 r_0 的圆球体，经加热挥发后，试样失去的厚度为 y。y 值越大，试样表面积越小。若以单位时间内失去的厚度来表示挥发速度，因挥发速度正比于挥发面积，即反比于试样失去的厚度。

$$\frac{dy}{dt}=k\cdot\frac{1}{y}$$

式中的 k 即为挥发速度常数，将此式积分便可得：

$$y^2=2kt$$

氯化铜挥发失去的厚度 y，显然与由实验可以测定的挥发率 α 具有下列的关系

$$\alpha=\frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3\cdot d-\frac{4}{3}\pi(r_0-y)^3\cdot d}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 d}$$

式中 d 为氯化铜的密度，此式简化后为：

$$\alpha = 1 - \frac{(r_0 - y)^3}{r_0^3}$$

于是 $$y = r_0[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$$

所以 $$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{\sqrt{2k}}{r} \cdot \sqrt{\tau}$$

令 $$k' = \frac{\sqrt{2k}}{r_0}$$

则 $$1 - (1-\alpha)^{1/3} = k' \cdot \sqrt{\tau}$$

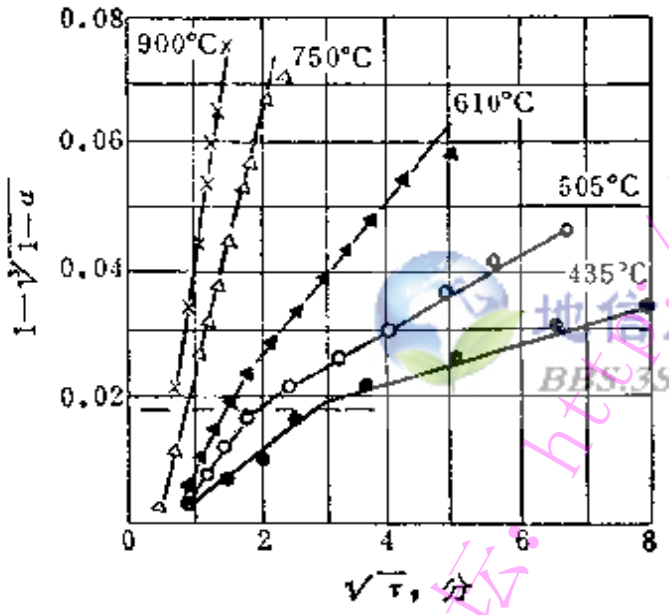


图 1-8 $CuCl_2$ 挥发率与时间的关系

图 1-8 列出了这一关系的实测结果，这一结果说明 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 与 $\sqrt{\tau}$ 成直线关系，亦即上述的速度正比于挥发面积的规律与实验结果相符。

此外，从图 1-7 的结果还可以看到，氯化物的挥发速度均随温度升高而提高，正如真空条件下一样，温度对挥发速度的影响甚大。

在相同的温度下，实测得 $ZnCl_2$ 的挥发速度最快，$PbCl_2$ 与 $CuCl_2$ 次之，而 $NiCl_2$ 则最慢。这一趋势与图 1-6 所表示的真空条件下最大挥发速度的次序是一致的，亦即氯化物的蒸气压对挥发速度具有重要的影响。但是，在相同的蒸气压（例如 100 毫米汞柱）条件下，不同的氯化物，其挥发速度也不尽相同。对 Cu、Pb、Zn 的氯化物来说，它们的挥发速度很高而差别不大，但 $NiCl_2$ 的挥发速度却慢得多。$NiCl_2$ 的挥发速度之所以比较低，主要是由于 $NiCl_2$ 挥发所需要的活化能要高得多。不同氯化物的挥发活化能及相应的挥发潜热如下：

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

氯化物	$ZnCl_2$	$PbCl_2$	CuCl	$NiCl_2$
活化能，千卡/克分子	33.1	30.2	21.0	50.4
挥发潜热，千卡/克分子	30.9	29.6	17.0	48.4

挥发活化能一般与挥发潜热是相吻合的。

因此，无论从蒸气压或者从挥发活化能的角度来看，温度的提高都有利于提高氯化物的挥发速度，但温度对不同氯化物的挥发速度影响不同，需要较高挥发活化能的氯化物，温度的影响更为显著。

如果氯化物的挥发活化能不大，说明挥发过程受氯化物蒸气的扩散所控制。此时，炉气的粘度、流速、压力等因素，对氯化物的挥发具有重要的影响。增大炉气的流速，降低炉气中氯化物之分压以便增大氯化物饱和蒸气压与实际蒸气压之差值，均有利于氯化物挥发速度的提高。无疑，温度的提高也有利于氯化物蒸气的扩散过程，因为氯化物蒸气在炉气中的扩散系数，随着温度的升高而增大。

地信网论坛 BBS.35dz.com

从以上分析可见，在不同情况下，影响氯化物挥发速度的因素各异。因而，在实际过程中，应对具体情况作具体分析，抓住主要矛盾，以控制氯化物的挥发速度。

二、氯化物蒸气的冷凝[2]

冷凝是挥发的逆过程，在原理上与一般冷凝过程完全类似，遵循一般蒸气冷凝的共同规律，因此下面只简要地讨论一下影响冷凝过程的主要因素。

1．温度

温度对冷凝的影响是多方面的，但主要表现在对氯化物蒸气压的影响。

图 1-9 表示纯氯化物蒸气的冷凝过程。图中 A 点表示处于温度为 T_1、压力为 P_1' 的氯化物蒸气。这种状态条件下的蒸气进入到冷凝设备时，开始并不发生冷凝，因为蒸气实际压力小于该温度下的氯化物饱和蒸气压 P_1，即

$$P_1' < P_1$$

$$\Delta Z^0_{凝}=RT_1\ln\frac{P_1}{P'_1}>0$$

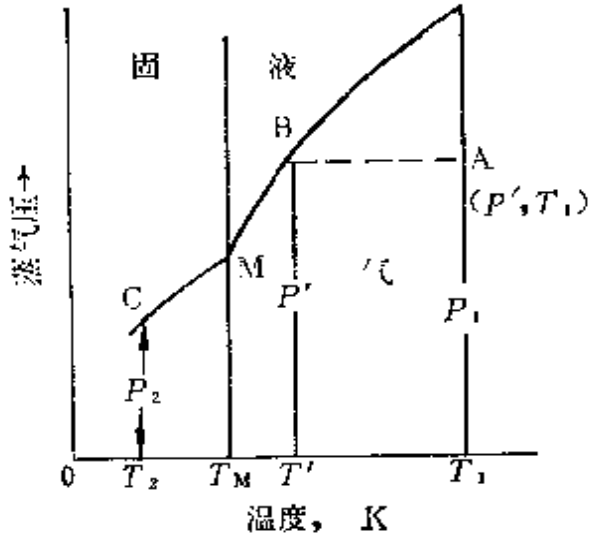


图 1-9 纯氯化物蒸气的冷凝

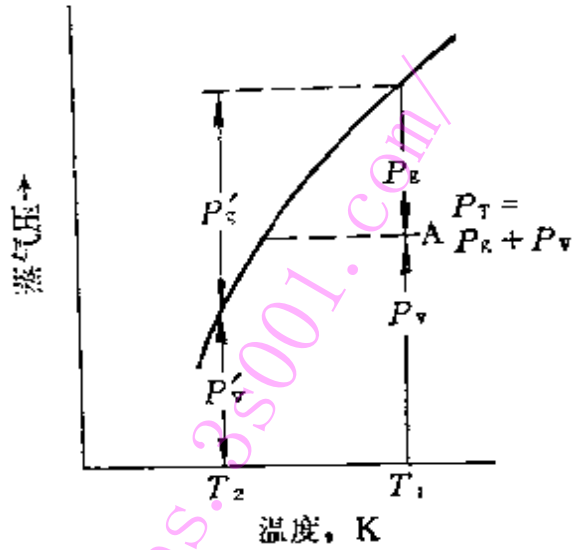


图 1-10 氯化物冲稀时的冷凝

当蒸气冷却至 B 点时，气相中氯化物的实际蒸气压等于饱和蒸气压P'，即

$$P_1=P'$$

$$\Delta Z^0_{凝}=RT'\ln\frac{P'}{P'_1}=0$$

若冷凝过程是连续过程，冷凝器内已存在氯化物熔体，则冷凝可以立即开始，氯化物蒸气转变为氯化物熔体，并放出与蒸发潜热相等的热量。如果器内无冷凝核心存在，则蒸气应过冷至 T' 以下，冷凝方能实际开始。

当体系进一步冷却，冷凝应连续进行，炉气中的氯化物蒸气压沿 BMC 降低，冷却至M点以下时，蒸气则直接凝结为固相，放出的热量应等于升华热，即熔化热与蒸发热之和。设冷凝器出口温度为 T_2，则炉气中氯化物之蒸气压降低到 P_2 为止。因此，为了提高冷凝回收率，T_2 应愈低愈好。

2．氯化物蒸气为炉气冲稀的程度

氯化物在挥发过程中，常会有不冷凝的载流气体存在。如图 1-10 所示，冷凝前后总压 P_T 不变，P_g、P'_g 为冷凝前后 载流气

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

体之压力；P_v、P'_v为冷凝前后氯化物的蒸气压，可以认为进入与离开冷凝器的载流气体数量（克分子数）不变以及气体均在给定条件下遵循理想气体定律，即

$$n_g=\frac{P_gV}{RT_1}=\frac{P'_gV'}{RT_2}$$

于是，冷凝前后的气体体积为

$$V=n_g\cdot\frac{RT_1}{P_g};\qquad V'=n_g\cdot\frac{RT_2}{P'_g}$$

因为氯化物蒸气的冷凝效率（η）可以用冷凝前后的克分子数（n_v、n'_v）表示，即

$$\eta\%=100\left(1-\frac{n'_v}{n_v}\right)$$

又因为

$$n'_v=\frac{P'_v\cdot V'}{RT_2};\qquad n_v=\frac{P_v\cdot V}{RT_1}$$

那么

$$\eta\%=100\left(1-\frac{P'_vV}{RT_2}\Big/\frac{P_vV}{RT_1}\right)$$

以上述V、V'值代入此式中，便得

$$\eta\%=100\left[1-\frac{P'_v\cdot P_g}{P_v(P_T-P'_v)}\right]$$

可见，P_g越大，冷凝效率越低。因此，为了提高冷凝回收率，除降低冷凝温度外，还应力求避免氯化物蒸气的冲稀。

3．新相的生成

正如一般的冷凝规律一样，当体系中无任何凝聚核心存在时，氯化物蒸气即使冷凝至露点，仍不会开始冷凝，这是由于新相生成困难的缘故。

新相生成困难的原因，是由于蒸气压与液滴的大小有关，小液滴上的蒸气压（P_r）会大于大液滴上的蒸气压（$P_{R'}$）。根据热力学的推导，P_r与$P_{R'}$具有如下的关系：

$$\ln\frac{P_r}{P_{R'}}=\frac{2\sigma M}{RT\rho}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R'}\right)$$

或

$$P_r=P_{R'}\cdot e^{\frac{2\sigma M}{RT\rho}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R'}\right)}$$

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

式中：R' 与 r——分别为氯化物熔体大小二液滴的半径，厘米；

σ——熔体表面张力，尔格/厘米^2；

R——气体常数，8.315×10^7 尔格/度·克分子；

M——熔体的分子量；

ρ——熔体的密度，克/厘米^3；

T——绝对温度。

图 1-11 表示液滴的大小与其蒸气压之关系。当液滴很小时，P_r 随 r 变小而剧增；但当 r 增大到一定值，P_r 随 r 变化不大，当 r 增大至 R' 时，$P_{R'}$ 实际上就等于该温度下氯化物的饱和蒸气压。由图还可以看出，当炉气中的氯化物实际蒸气压为 P_0 时，则只有半径 $r\geqslant r_0$ 的液滴才能够稳定存在，冷凝才可以继续进行。当体系中液滴的半径 $r<r_0$ 时，则这些液滴不能稳定存在，因为$P_r>P_{r_0}$。此时，不仅冷凝不能继续进行，而且已有的液滴反而会被蒸发。因此，r_0 一般称为临界半径。

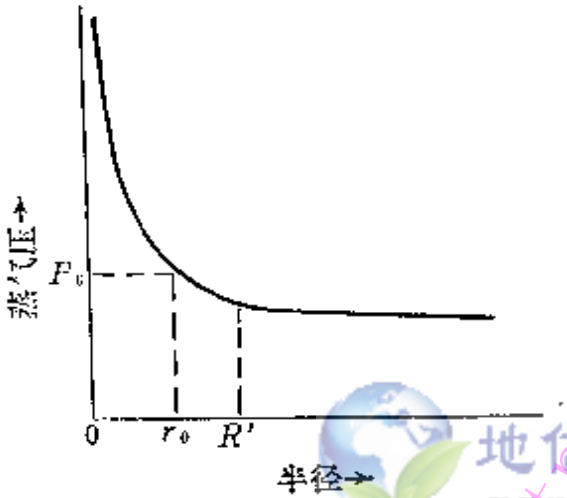


图 1-11 液滴半径与蒸气压

冷凝新相生成的困难，使冷凝过程必须要求蒸气有一定程度的过冷。因为蒸气愈过冷，所需临界半径愈小。

在氯化物蒸气的冷凝核心形成、冷凝过程开始以后，冷凝可能按二种途径进行，如果蒸气冷却速度过快，则会继续大量产生冷凝核心，结果使氯化物尘粒过小，给收尘带来困难。如果冷却速度适当，而已形成的液滴与气相间又有较好的热和质传递，那么，蒸气会在已有液滴上冷凝，使液滴继续增大，从而有利于对冷凝尘粒的捕集。

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

第七节　金属氯化物蒸气的聚合[5,9,10]

蒸气分子的聚合，是指相同的简单氯化物蒸气分子间的结合。这种现象，在氯化冶金中甚为常见。蒸气分子聚合一般以二聚（如 $2\,AlCl_{3(气)}=Al_2Cl_{6(气)}$）或三聚（如 $3\,CuCl_{3(气)}=Cu_3Cl_{9(气)}$）的较多，也有四聚或多聚氯化物，但较罕见。

氯化物蒸气分子的聚合，与其晶体结构特征有很大的关系。对于呈简单分子晶体结构的氯化物来说，单分子早已存在于晶体结构之中，受热挥发时，只是克服分子间的键力，不以聚合分子挥发，在蒸气中不发生分子间的重聚。例如，$HgCl_2$、$AsCl_3$、$SbCl_3$、$ThCl_4$、$TiCl_4$ 及 WCl_6 等，它们的蒸气尚没有发现有聚合分子存在。

对于以离子键或极性共价键结合的氯化物来说，它们中“分子”与“分子”之间的键长与键能，或者没有区别，或者区别甚微，因此在受热时，可以直接以重聚分子或部分以重聚分子挥发，在气相中也相应地存在有重聚的反应。例如：

具有 NaCl 型离子晶体结构的氯化物，受热时便很可能呈 (1) MeCl、(2) Me_2Cl_2、(3) Me_4Cl_4 等分子形态挥发，如图 1-12 所示。由于高温下质点运动更加剧烈，故聚合分子也会离解为简单的蒸气分子，在通常情况下，蒸气中共存着多种形态的蒸气分子。例如与 NaCl 固体平衡的气相中，既有 $NaCl_{(气)}$，也有 $Na_2Cl_{2(气)}$ 及 $Na_3Cl_{3(气)}$ 等蒸气分子。

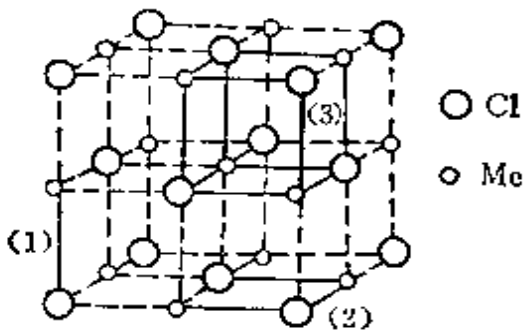


图 1-12　蒸气分子与晶体结构

具有典型无限链状结构的 $ZnCl_2$，近来经质谱研究证明，与其熔体平衡的蒸气中，虽然主要为单分子组成，但也有一定数量的二聚物存在，它们的蒸气压分别为

$$\log P_{ZnCl_2} = -8415.2\,T^{-1} - 5.034\log T + 26.420 \quad \text{毫米汞柱}$$

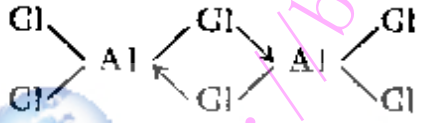
$$\log P_{Zn_2Cl_4} = -4698.8\,T^{-1} - 5.891 \quad \text{毫米汞柱}$$

常温时以立方 ZnS 型结构为特征的 CuCl 晶体，当加热到 407°C以上时，发生晶形转变，成为六方 ZnS 型的结构。后者在受热时，可以使之破坏成为简单的 CuCl 分子、环状的 Cu_3Cl_3 分子或链状的 Cu_2Cl_2 分子挥发。在 988～1343 K 时，CuCl 的蒸气聚合反应为

$$3\,CuCl_{(气)} = Cu_3Cl_{3(气)} \qquad (1\text{-}12)$$

其 $$\log K_P = -26450\,T^{-1} + 19.25$$

三氯化铝在固态时为类似 $CrCl_3$ 的层状结构，当熔化时则转变为 Al_2Cl_6 的分子结构。因此，氯化铝挥发时呈二聚物蒸气分子存在。Al_2Cl_6 的化学结构可以表示为

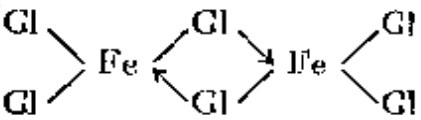


相当于共一公共边的四面体，每一铝原子连结四个氯原子，而每个位于中间的氯原子连结两个铝原子。但每一个中间氯原子的两键，性质有所不同，一个是极性键，一个是配位键。配位键在温度升高时易被破坏，使 Al_2Cl_6 变为 $AlCl_3$ 分子。反应

$$Al_2Cl_6 \rightleftharpoons 2\,AlCl_3 \qquad (1\text{-}13)$$

的 $$\log K_P = -6749\,T^{-1} - 2.013\log T + 16.628$$

三氯化铁的晶体结构与 $AlCl_3$ 相似，低温挥发时，主要为二聚 Fe_2Cl_6 分子，其结构为：



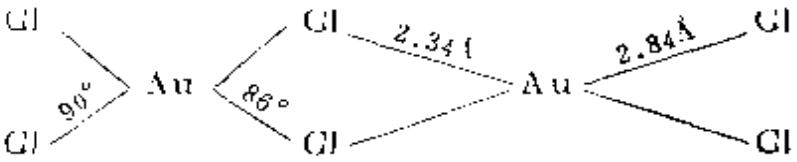
反应 $$Fe_2Cl_6 \rightleftharpoons 2\,FeCl_3 \qquad (1\text{-}14)$$

的 $$\log K_P = -7113\,T^{-1} + 9.797$$

$GaCl_3$、$InCl_3$ 等也有类似于 $AlCl_3$、$FeCl_3$ 的性质。

金的三价氯化物也是以二聚物 Au_2Cl_6 分子形态挥发的，其化学结构与 Fe_2Cl_6 略有区别，呈共平面的四面体，分子结构为

顶级地质论坛：地信网论坛 http://bbs.sss001.com



所以，氯与金的反应可以表示为

$$2\ Au_{(固)} + 3\ Cl_2 = Au_2Cl_{6(气)} \qquad (1\text{-}15)$$

其

$$\Delta Z^0_{200\sim245^\circ C} = 28440 + 63.5\ T$$

$$\Delta Z^0_{310\sim450^\circ C} = 24800 + 56.3\ T$$

一般聚合物的特点是随着温度的升高会发生离解，即低温有利于聚合蒸气分子的存在，但也有个别的例外。表 1-11 列出了某些氯化物挥发的热力学数据，表中 $\Delta H^0_{聚}$、$\Delta S^0_{聚}$ 及 $\Delta H^0_{单}$、$\Delta S^0_{单}$ 分别为氯化物以二聚分子及单分子挥发时的焓及熵的变化。

表 1-11　　氯化物挥发的热力学数据

氯化物	温度 K	$\Delta H_{聚}$ 千卡/克分子	$\Delta H_{单}^0$ 千卡/克分子	$\Delta S_{聚}^0$ 卡/度·克分子	$\Delta S_{单}^0$ 卡/度·克分子
$AlCl_3$	600	8.0	17.2	19.9	25.0
$ZnCl_2$	777	22	31	14.0	31.0
$BeCl_2$	1000	38.2	25.8	13.4	33.6
LiCl	1000	36.9	42.6	20.8	20.8
KCl	1100	41.0	42.5	22.6	22.6
$MgCl_2$	900	51.0	45	20.0	25

从上表所列数据可以看到，除 $BeCl_2$ 及 $MgCl_2$ 以外，$\Delta H^0_{聚}$ 均小于 $\Delta H^0_{单}$，但由于 $\Delta S^0_{单}$ 比 $\Delta S^0_{聚}$ 大得多，故随着温度的升高，有利于单分子而不利于聚合分子的存在。而 $MgCl_2$ 的情况却有所不同，一方面 $\Delta H^0_{聚}$ 虽然稍大于 $\Delta H^0_{单}$，但由于它的 $\Delta S^0_{聚}$ 与 $\Delta S^0_{单}$ 相比较差值不大，故随着温度的升高，在一定温度范围内，Mg_2Cl_4 的比例可能增大。

聚合物的另一共同特点，是比单分子具有较高的蒸气压，故以聚合分子挥发的氯化物，其挥发性能得以大大提高。例如：

地信网论坛 BBS.38001.COM
历数地质论坛 · http://bbs.3501.com/

CuCl 以单分子挥发时：

$$\log P = -10500\,T^{-1} + 8.5$$

在 825 °C 时仅约有 0.034 毫米汞柱的蒸气压。但若以 Cu_3Cl_3 三聚物挥发，则

$$\log P = -5050\,T^{-1} + 6.24$$

它在 750°C 及 825°C 时的蒸气压，分别达 17 及 28 毫米汞柱，比相同温度下 CuCl 的蒸气压大了 800 倍以上。

第八节　氯化络合物[6,11~15,183]

一、氯化络合物的含义

当两种简单的氯化物相互作用时，常可以生成某种复杂金属氯化物。其中的一些复杂氯化物是很稳定或比较稳定的，在溶液中仍以络离子形态存在，甚至可以复合物沉淀结晶析出；或则在加热条件下也不分解，甚至在熔融和蒸气状态下，仍以复杂氯化物存在。这些稳定的复杂氯化物，就叫做氯化络合物。另一些金属复杂氯化物，加热时立即分解，或在溶液中完全离解为简单的金属离子和氯离子，这种很不稳定的复杂氯化物，则常叫做复盐。但二者之间，并无明显界限。因此，从广义上来说，所有金属复杂氯化物，都可以统称为氯化络合物。

金属氯化络合物一般具有 $M_nM'_qCl_p$ 的通式，如一般络合物一样，M 为外界阳离子，M′ 为中心离子，Cl 为配位体。q 通常为 1，但有时由于相邻的中心离子共用一个氯为配位体，形成所谓氯键，q 也可以大于 1，如在 $Cs_3Tl_2Cl_9$、$Cs_5W_3Cl_{14}$ 中就是因为 Tl^{3+}、W^{3+} 共用相邻的 Cl^- 为配位体，形成所谓多核络合物，但一般常见的均为 q 等于 1 的单核络合物。

在一般以 O、N、F 等元素为配位体的络合物，中心离子与配位体间结合的键，主要具有电价配键特征；而一般以 Br、I 等元素为配位体的络合物中，中心离子与配位体之间，主要显共价配键特征；但在氯化络合物中，则既可能具有共价配键特征，也可能具有电价配键特征。因此，在氯化络合物中配位数的大小

(如单核络合物 $M_mM'Cl_p$ 中的 p)，既可能由中心离子外层电子轨道可接纳的电子对数所决定，也可能由中心离子半径及电荷大小所决定，但一般在单核络合物中，配位数 p 为 6 的络离子最多，以大部分四价及四价以上的金属离子及部分三价的金属离子为中心离子时，均可形成配位数为 6 的氯化络离子，这种离子均具有八面体构型。配位数为 4 的氯化络离子为数也不少，大部分二价的金属离子及少量的三价金属离子，均可作为中心离子以形成配位数为 4 的氯化络合物，而且其中的大多数具有四面体的构型，只有为数不多的 $PtCl_4^{2-}$、$PdCl_4^{2-}$ 及 $AuCl_4^{2-}$ 等具有平面四方型结构。配位数为 3 及 2 的氯化络离子为数较少，已知的如 $CuCl_3^{2-}$、$SnCl_3^-$、$AgCl_3^{2-}$、$PbCl_3^-$ 及 $AgCl_2^-$、$AuCl_2^-$ 等。

二、氯化络合物在冶金中的重要性

仅仅利用简单氯化物的种种性质，常常不可能达到冶金中的分离提纯目的。因此，在氯化冶金中，愈来愈多地利用氯化络合物的生成，来建立和改善冶金工艺流程。以火法冶金为例，由于氯化络合物的生成，常常改变简单氯化物的挥发性能，因此在氯化焙烧中，常可利用络合物的生成，来提高某种金属的氯化挥发率。顽固金精矿的氯化挥发焙烧实践指出：由于生成 $AuFeCl_6$、$AuAlCl_6$ 等氯化络合物，常可大大提高金的回收率。这是因为在过程中存在下列的络化反应：

$$2\,Au_{(固)} + Fe_2Cl_{6(气)} + 3\,Cl_2 = 2\,AuFeCl_{6(气)} \qquad (1\text{-}16)$$

$$2\,Au_{(固)} + Al_2Cl_{6(气)} + 3\,Cl_2 = 2\,AuAlCl_{6(气)} \qquad (1\text{-}17)$$

在相同的条件下(例如 332°C 及 $P_{Cl_2}=0.66$ 大气压)，反应(1-16)所形成的 $AuFeCl_6$ 的蒸气压较反应

$$2\,Au_{(固)} + 3\,Cl_2 = Au_2Cl_{6(气)} \qquad (1\text{-}18)$$

所形成的 Au_2Cl_6 的蒸气压大 25 倍。

另据文献介绍，在含 Ni、Co 的原料氯化挥发过程中，由于生成易挥发的 $NiFe_2Cl_8$、$CoFe_2Cl_8$ 等络合物，常可大大降低挥发过程的温度。

在氯化物的精馏提纯和氯化精炼过程中，氯化物的络合，更

显得重要。如 $ZrCl_4$，$HfCl_4$ 的蒸气压很相近，直接精馏分离的效果是很差的，但可利用 $ZrCl_4$ 较易被 $POCl_3$ 络合生成 $3\ ZrCl_4 \cdot 2\ POCl_3$，其挥发性能降低，从而提高分馏提纯的效率。在除去 $TiCl_4$ 蒸气中各种杂质如 Fe、Al、Zr 等氯化物的精馏过程中，也是利用 $TiCl_4$ 与 NaCl 不形成络合物，而上述杂质可与 NaCl 生成不易挥发的络合物来实现。

又如在粗钨氯化精炼中也是如此。含 W 72.5%，Mo 2.4%，Fe 24.2% 的粗钨，在 850°C 下的 NaCl 熔池中用氯气氯化时，由于铁生成 $FeCl_3$，易与 NaCl 生成难挥发的络合物 $NaFeCl_4$，在钨挥发达 99.9% 时，Fe 的挥发率只有 8.5%，产品中含铁可降低到 1.15%。

当用 KCl 代替 NaCl 时，效果更好。如在上述同样条件下，铁挥发率只有 2%，产品中含铁可降至 0.3%。此外也可利用 KCl 作填料，使含有 $FeCl_3$ 杂质的 $MoCl_5$ 蒸气通过，当温度为 350～400°C 时，可使产品中含铁降到 0.04～0.06% 以下，从而为获得高纯钼提供了条件。

BBS.3S001.COM

在湿法冶金中，氯化络合物的应用，更早为冶金工作者所重视。例如某些氯化物（AgCl、CuCl 及 $PbCl_2$ 等）是难溶于水的，但却能很好地溶于一些氯化物的水溶液中，就是因为这些氯化物能形成氯化络合物之故。以 CuCl 为例，室温下在 100 克水中的溶解度约为 1.55 克，但在 NaCl 的水溶液中，26°C 下其溶解度（克/100 克水）增加如表 1-12。不仅 NaCl 的水溶液能使 CuCl 的溶解度增加，其它的如 $CuCl_2$、$FeCl_2$、KCl 等氯化物溶液，均同样不同程度地使 CuCl 的溶解度增加。

络合物的形成，也并不是都会使氯化物的溶解度增加的，有时候为了生产上的需要，也可以借助氯化络合物的形成，以使易溶的氯化物从溶液中析出来，如在含 $PtCl_4$ 的酸性溶液中，当加入 NH_4Cl 时，就可发生反应：

$$PtCl_6^{2-} + 2\ NH_4^+ = (NH_4)_2PtCl_6 \downarrow \qquad (1\text{-}19)$$

使 Pt 以 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀下来，此沉淀一经加热，即可回收 Pt

表 1-12　　CuCl 在 NaCl 水溶液中的溶解度

（克/100克水）

NaCl	CuCl	平衡固相
0	1.55	CuCl
10.8	3.15	CuCl
20.7	17.30	CuCl
27	40.60	CuCl
36.48	49.10	CuCl
44.14	57.21	CuCl
55.10	44.10	NaCl
56.86	41.70	NaCl

及 Cl_2、NH_4Cl 返回使用。此外在从硫酸浸出钛铁矿的含 Ti 溶液中回收 Ti 时，也可利用加入 KCl 及盐酸，使之生成难溶的络合物——K_2TiCl_6，此沉淀经浓盐酸洗涤，加热分解冷凝即可得纯的 $TiCl_4$。

在熟知的溶液萃取及离子交换净液中，很大程度上均是基于氯化络离子的形成，例如，用 N-235 萃取分离氯化镍钴溶液，就是利用钴较易形成络离子而被萃取分离。用 717 树脂交换除去镍电解液中微量杂质铜锌时，也是利用这些杂质离子在氯化物溶液中易形成络合阴离子之故。

上述简单数例，远未能反映出络合物在氯化冶金中应用的全貌，但已足见氯化络合物的重要性。可以肯定的是，随着氯化冶金的发展，对氯化络合物性质的深入研究，氯化络合物在冶金中的应用将会愈来愈广泛。

三、晶相络合物的稳定性及其挥发性

从上面的例子可以看出，为了氯化冶金生产上的需要，不仅要了解有关简单氯化物的性质，还必须掌握有关氯化络合物的性质。但是，由于系统地研究氯化络合物的工作还很不够，本书只能简要地介绍一下氯化络合物的稳定性问题；当然，热稳定性无疑是络合物的最重要性质之一。

表 1-13　　氯化物间的相互作用

体　　系	相互间作用生成	备　　注
$M'Cl_2$-CsCl	$CsM'Cl_3$	M′=Ni, Cu
MCl-M′Cl	M_2MCl_3, MM'_2Cl_3	M=Li, Na, M=Ag, Cu
$M'Cl_2$-CsCl	$Cs_2M'Cl_4$	M′=Co, Cu, Zn
$LnCl_3$-NaCl	低共熔体	Ln=La, Ce, Pr, Nd
$LnCl_3$-KCl	$3\ KCl\cdot LnCl_3$	Ln=La, Ce, Pr, Nd
	$3\ KCl\cdot 2LnCl_3$	Ln=La, Ce, Pr, Nd
	$2\ KCl\cdot LnCl_3$	Ln=La, Ce, Pr, Nd
	$KCl\cdot 3LnCl_3$	Ln=La, Ce, Pr, Nd
$LnCl_3$-CsCl	$3\ CsCl\cdot LnCl_3$	Ln=La, Ce, Nd
$FeCl_3$-MCl	$MFeCl_4$	M=Na, K
$AlCl_3$-MCl	$MAlCl_4$	M=Na
$FeCl_3$-MCl_2	MFe_2Cl_8	M=Ca, Cd, Ni, Co, Mn
$AlCl_3$-MCl_2	MAl_2Cl_8	M=Ni, Co, Mn, Hg
	MAl_3Cl_{11}	M=Ni, Co, Mn, Hg
$AuCl_3$-MC	$MAuCl_4$	M=K, Cs
$AuCl_3$-MCl_3	$MAuCl_6$	M=Fe, Al
$AlCl_3$-$FeCl_3$	连续固溶体	
$TiCl_3$-MCl	M_3TiCl_6	M=K, Rb, Cs
$TiCl_2$-MCl	M_2TiCl_4, $MTiCl_3$	M=Na, K, Rb, Cs
$TiCl_4$-MCl	M_2TiCl_6	M=K, Rb, Cs
$TiCl_4$-MCl_3	简单低共熔体	M=Fe, Al
$TiCl_4$-$ZrCl_4$	简单低共熔体	
$TiCl_4$-MCl_5	简单低共熔体	M=Nb, Ta
$ZrCl_4$-MCl	M_2ZrCl_6	M=Na, K, Rb, Cs
$ZrCl_4$-MCl_3	简单低共熔体	M=Al, Fe
$ZrCl_4$-M_5Cl_4	连续固溶体	
$M'Cl_4$-MCl	$M_2M'Cl_6$	M=K, Rb, Cs, NH_4, Tl M′=Te, Pt, Sn
$M'Cl_4$-MCl	$M_2M'Cl_6$	M=K, Rb, Cs, NH_4 M′=Pb, Se
$ZrCl_4$-$NbCl_5$	连续固溶体	
$ZrCl_4$-$TaCl_5$	简单低共熔体	
$HfCl_4$-MCl	M_2HfCl_6	M=Na, K, Cs
$NbCl_5$-MCl	$MNbCl_6$	M=Na, K, Cs, Rb
$NbCl_5$-$FeCl_3$	简单低共熔体	

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

续表

体　　系	相互间作用生成	备　　注
$NbCl_5$–$AlCl_3$	低共熔有限固熔体	
$NbCl_5$–$TaCl_5$	连续固溶体	
$TaCl_5$–MCl	$MTaCl_6$	M=Na, K, Rb, Cs
$TaCl_5$–$FeCl_3$	简单低共熔体	
$TaCl_5$–$AlCl_3$	低共熔有限固熔体	

如同其它络合物一样，在晶相中与在溶液中，络合物的稳定性不完全相同，因此我们先来讨论一下晶相氯化络合物的稳定性。

在表 1-13 中，我们列举出某些二元氯化物体系在加热条件下，相互作用生成的产物。

从表 1-13 可见，一些二元氯化物，相互间可生成络合物，另一些则只能形成复盐或固溶体，另一些则只形成共熔体。这说明不同氯化络合物生成的难易，也就是热稳定性的大小是不一样的。

如同一般络合物一样，其热稳定性的真正量度只能用络合反应过程中等压位（ΔZ_k）的变化来判断。但是，由于实验数据的缺乏，在大多数情况下，可以用由简单氯化物形成络合物时的生成热 Q_k 来作大概的估计；因为 Q_k 可以在热化学的基础上，由晶格能（包括极化能）数据算出。这种估计的方法，在有关文献中可以找到，这里不再赘述，只简单定性地讨论影响热稳定性的一些主要因素。

在络合反应生成热的影响因素中，首先是中心离子 M'^{2+} 与外界阳离子 M^{3+} 的离子势$\left(\frac{Z_i e}{r_i}\right)$的差异，对络合物的稳定性影响很大，因为上述二种离子势相差愈大，则 Q_k 愈大，因此络合物的稳定性愈大。现以 NaCl-CuCl 系及 $NaCl$-$FeCl_3$ 系为例来说明，由于 Cu^+ 及 Fe^{3+} 的离子势相差较大，故所生成的络合物的

稳定性有所不同。实测 CuCl-NaCl 系的一些成络反应热力学数据如下：

$$CuCl_{(液)} + NaCl_{(液)} = NaCuCl_{2(气)} \qquad (1\text{-}20)$$

$\log P = -8300\,T^{-1} + 8.3$，在 1050 K 时 $P = 2.6$ 毫米汞柱

$$2\,CuCl_{(液)} + NaCl_{(液)} = NaCu_2Cl_{3(气)} \qquad (1\text{-}21)$$

$\log P = -5100\,T^{-1} + 6.0$，在 1050 K 时 $P = 14$ 毫米汞柱

$$CuCl_{(气)} + NaCl_{(气)} = NaCuCl_{2(气)} \qquad (1\text{-}22)$$

$\log K = -11900\,T^{-1} + 8.7$，在 1050 K 时 $K = 2.4 \times 10^{-3}$

$$2\,CuCl_{(气)} + NaCl_{(气)} = NaCu_2Cl_{3(气)} \qquad (1\text{-}23)$$

$\log K = -25600\,T^{-1} + 19.50$，在 1050 K 时 $K = 1.5 \times 10^{-5}$

但 NaCl 与 $FeCl_3$ 间能生成很稳定的络合物，在沸点（1060℃）以前基本上不分解，实测该体系的一些热力学数据如下：

$$NaCl_{(气)} + 3\,FeCl_{3(气)} = NaFeCl_{4(气)} \qquad (1\text{-}24)$$

$$\Delta H^0_{298} = -154 \pm 4 \text{ 千卡/克分子}$$

在不同温度下的平衡常数[17]

t℃	350	400	450	500	530
$K = \frac{P_{NaFeCl_4}}{P_{FeCl_3}}$	1.28	1.67	2.01	2.32	2.69

上述例子中络合物稳定性的差异，当然与中心离子极化作用也有关，但主要可认为是离子势的差异引起的，即 Cu^+ 与 Na^+ 的离子势相差小，而 Fe^{3+} 与 Na^+ 的离子势相差较大。

其次中心离子与 Cl^- 离子之间和外界阳离子与 Cl^- 离子之间相互作用的强弱特别是相互极化作用之强弱，对热稳定性影响亦大；如果前者之间作用愈大，后者之间作用愈小，则 Q_k 愈大，络合物应愈稳定，反之相反。例如 $TiCl_4$ 可与 CsCl、RbCl 及 KCl 生成 M_2TiCl_6 型络合物，其稳定性由 Cs 到 K 而渐减，它们的分解温度分别为 795℃（Cs_2TiCl_6）、745℃（Rb_2TiCl_6）及 580℃（K_2TiCl_6），这显然是由于外界阳离子随着半径的减小，极化作用变强之故。因此，在加热条件下，$TiCl_4$ 甚至不能与 NaCl 生成相应的络合物，当然更不能与 LiCl 络合。

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

与钛同族的锆、铪的四氯化物，不仅能与铯、铷、钾等氯化物作用生成配位数为 6 的 $M_2M'Cl_6$ 型络合物，而且还可以与 NaCl 络合，并且对同一碱金属氯化物来说，其稳定性是按 Ti、Zr 及 Hf 的次序上升。这显然是由于中心离子的极化作用随着原子序数增加之故。

五价的金属氯化物如 $NbCl_5$、$TaCl_5$ 等与碱金属氯化物作用时，亦有类似的原因和结果，这些都可以从表 1-14 所列的一些热力学数据中得到证明。

表 1-14　　某些氯化络合物的热力学数据

络合物	熔点 ℃	在 $M_nM'Cl_6$ 上 $M'Cl_m$ 纯的蒸气压 毫米汞柱 $\log P = -AT^{-1} + B$		分解温度 ℃	$\Delta H_{分解}^{\circ}$ 千卡/克分子	$\Delta S_{分解}^{\circ}$ 卡/克分子·度	温度范围 ℃
		A	B				
Cs_2TiCl_6	—	7350	9.78	795	3.36	34.5	480～655
Rb_2TiCl_6	—	7280	10.03	745	3.33	32.7	410～635
K_2TiCl_6	—	7150	11.23	580	3.27	38.2	380～490
$TlTiCl_6$	—	7390	12.18	520	3.38	42.5	300～410
Cs_2ZrCl_6	805	11360	11.8	1000	5.19	40.3	700～800
K_2ZrCl_6	798	11360	13.7	795	5.175	48.1	650～790
$NaZrCl_6$	648	5640	8.54	—	2.58	25.1	462～630
Cs_2HfCl_6	820	11930	10.24	1334	6.45	33.7	470～820
K_2HfCl_6	802	11830	13.33	—	5.41	47.8	700～790
Na_2HfCl_6	660	5690	8.47	—	2.60	25.6	450～650
$CsTaCl_6$	548	7350	9.92	770	3.36	32.2	550～800
$KTaCl_6$	—	5000	8.65	594	2.29	26.4	300～700
$KNbCl_6$	(365)	4400	8.15	562	2.01	24.0	350～550
NH_4TaCl_6	304	3774	8.38	413	1.725	25.2	190～330
NH_4NbCl_6	295*	5090	11.77	300	2.32	40.7	200～260
$NaTaCl_6$	470*	4030	9.15	370	1.84	28.7	175～350
$NaNbCl_6$	430*	5000	11.8	287	2.29	40.8	150～270

* 异元共熔络合物。

为了强调外界阳离子对 Cl^- 作用特别是极化作用对络合物稳定性的影响，还可以从 $AuCl_3$ 的某些络合物中看出来，如 $AuCl_3$

地质论坛 BBS.3S001.COM

与一价金属氯化物所生成的络合物 $MAuCl_4$ 的稳定次序为：

$$AuCl_3 < AgAuCl_4 < KAuCl_4 < CsAuCl_4$$

当氯分压为 1 大气压时，其不同的分解温度(°C)如下：

$AuCl_3$	$AgAuCl_4$	$KAuCl_4$	$CsAuCl_4$
254	294	415	486

其中 AgCl 与 KCl 具有同一晶型，Ag^+与 K^+的电荷相同，离子半径也近似，但由于二者对 Cl^-的极化作用不同，络合物的稳定性相差甚大。

上述有关离子势及极化作用的影响，同样可以用来解释某些外界阳离子为二价或三价的络合物，如某些二价金属氯化物与

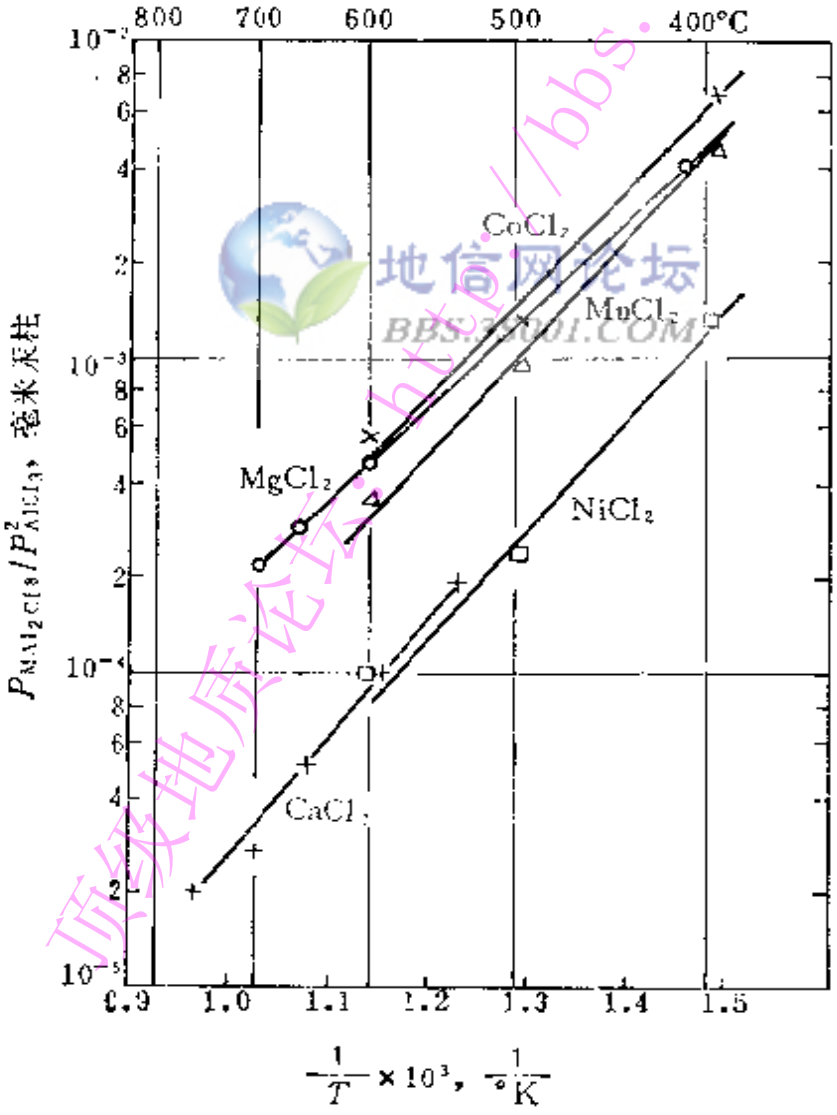


图 1-13 $MCl_{2(固)}+2\,AlCl_{3(气)}=MAl_2Cl_{8(气)}$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

$AlCl_3$ 及 $FeCl_3$ 所生成之多核络合反应为：

$$MCl_{2(固)}+2\ AlCl_{3(气)}=MAl_2Cl_8 \qquad (1\text{-}25)$$

$$MCl_{2(固)}+3\ AlCl_{(气)}=MAl_3Cl_{11} \qquad (1\text{-}26)$$

$$MCl_{2(固)}+2\ FeCl_{3(气)}=MFe_2Cl_8 \qquad (1\text{-}27)$$

其平衡常数由实验测定[C16]分别列于图 1-13、1-14 及 1-15 中。

由图中的平衡常数可见，不管形成 MFe_2Cl_8 或 MAl_2Cl_8 络合物，其稳定性均是 Co＞Mn＞Ni；并且 MAl_3Cl_{11} 较 MAl_2Cl_8 为不稳定，MAl_2Cl_8 又较 MFe_2Cl_8 为不稳定，而 MFe_2Cl_8 又较一价碱金属为外界阳离子时的络合物如 $NaFeCl_4$ 及 $KFeCl_4$ 等为不稳

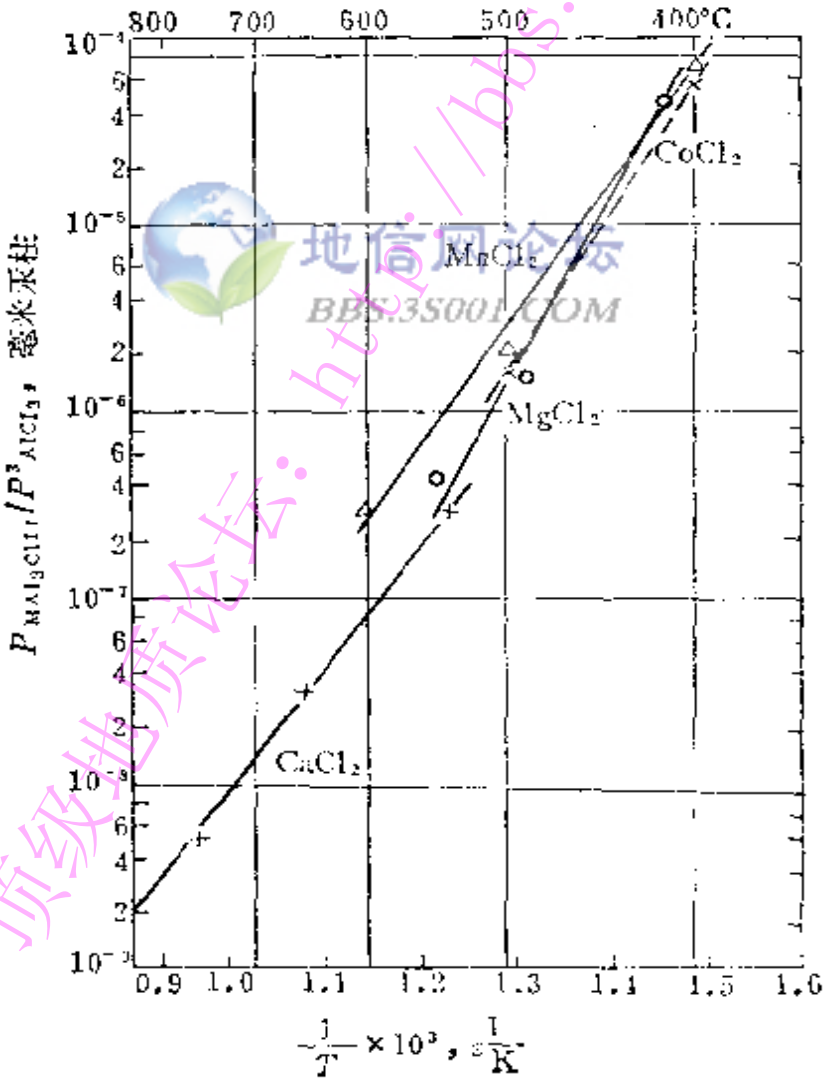


图 1-14 $MCl_{2(固)}+3\ AlCl_{3(气)}=MAl_3Cl_{11(气)}$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

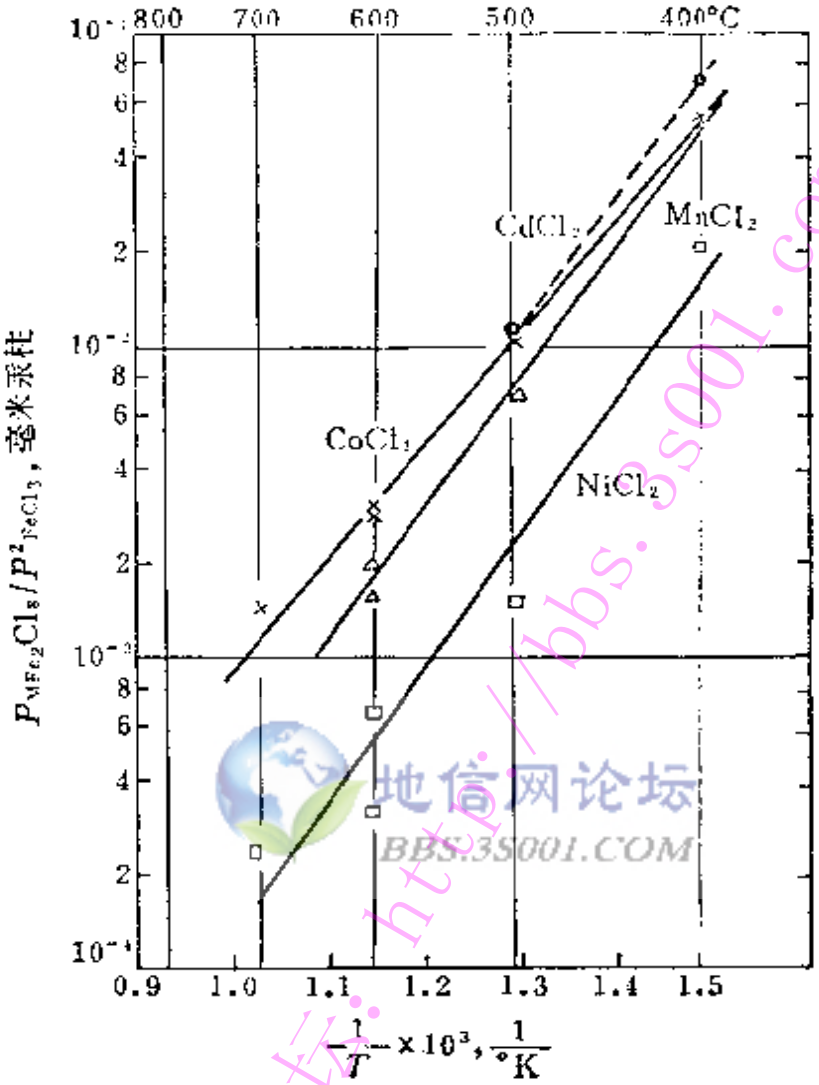


图 1-15 $MCl_{2(固)}+2\ FeCl_{3(气)}=MFe_2Cl_{8(气)}$

定。

$NdCl_3$ 与 Al_2Cl_6 蒸气间形成的多核络合物，可作为外界阳离子为三价的络合物的一个例子，据实验测得，在 500～900℃时，络合反应之平衡常数如下：

$$NdCl_{3(固)}+\frac{3}{2}Al_2Cl_{6(气)}=NdAl_3Cl_{12(气)} \qquad (1\text{-}28)$$

$$\log K_P=0.547-2353\ T^{-1}$$

$$NdCl_{3(固)}+2\ Al_2Cl_{6(气)}=NdAl_4Cl_{15(气)} \qquad (1\text{-}29)$$

$$\log K_P=-2.711-370\ T^{-1}$$

地信网论坛 BBS.3S001.COM 资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

可见上述络合物的热稳定性甚差，且 $NdAl_4Cl_{15}$ 比 $NdAl_3Cl_{12}$ 更为不稳定。

综上所述，我们可以看出：

（1）当中心离子相同时，碱金属作为外界阳离子的络合物较易生成，但随着外界阳离子对 Cl^- 的作用（包括极化作用）的增强，所形成的络合物的稳定性变小。

（2）当外界阳离子相同时，而中心离子为同一族时，则络合物的稳定性随中心原子序数增加而增大。

（3）比较不同价态的中心原子所形成的络合物时，则发现三价金属的络合物如 $NaFeCl_4$ 及 $NaAlCl_4$ 等的稳定性最高，一般在沸点之前均不分解；四价金属的络合物如 Na_2ZrCl_6 及 Na_2HfCl_6 等的稳定性次之；而五价金属络合物如 $NaNbCl_6$ 等又次之。但由于影响的因素很多，个别的亦有例外。

此外，还应顺便讨论一下氯化络合物的挥发性，因为挥发性能不仅对火法氯化冶金具有重大意义，而且它还与热稳定性有紧密联系。

首先以 $NaCl$-$FeCl_3$ 体系中 $FeCl_3$ 的蒸气压变化[16]为例，如在 325°C 下（图 1-16），由于络合物 $NaFeCl_4$ 的生成，该系统中 $FeCl_3$ 的蒸气压比纯三氯化铁的蒸气压要降低数千倍。

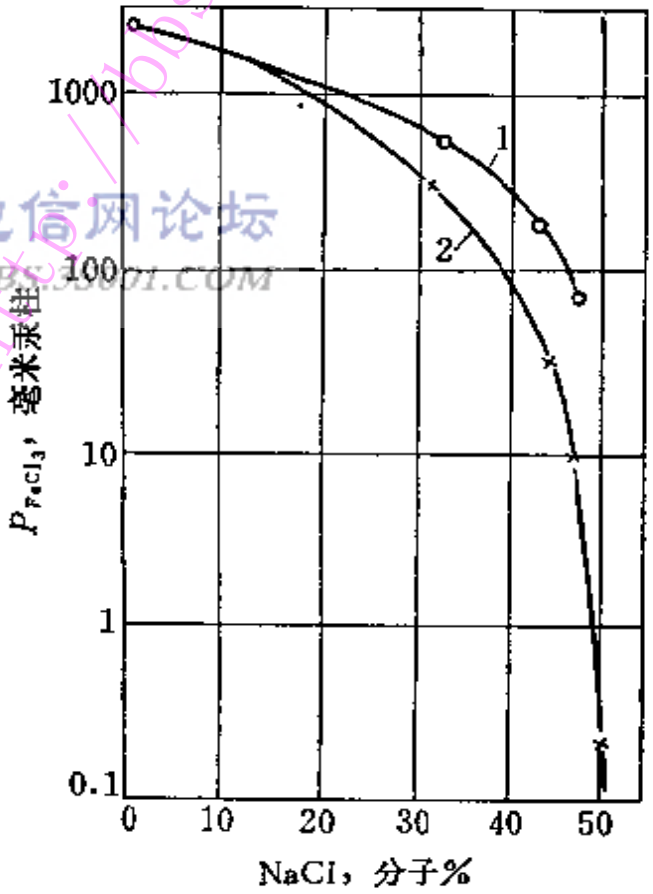


图 1-16　$FeCl_3$-NaCl 系中总的 $FeCl_3$ 蒸气压

1—熔体中之氯化铁以 Fe_2Cl_6 计；2—熔体中之氯化铁以 $FeCl_3$ 计

$P_{FeCl_3(全)}=P_{FeCl_3}+2P_{Fe_2Cl_6}$；$t=325°C$

地信网论坛 BBS.35001.COM

其次，在表 1-15 中，我们列出某些稳定的络合物的蒸气压数据。从表中可以看出：愈稳定的络合物，由于相应的晶格能较大，故沸点也愈高。

表 1-15　　某些稳定氯化络合物的挥发性能

络合物	熔点 ℃	络合物蒸气压 毫米汞柱 $\log P=-AT^{-1}+B$ A	B	沸点 ℃	$\Delta H_{蒸发}$ 千卡/克分子	$\Delta S_{蒸发}$ 卡/克分子·度	温度范围 ℃
$CsAlCl_4$	377	4550	5.46	~1500	20.80	11.8	600~900
$KAlCl_4$	256	6090	7.60	1017	27.85	21.6	600~800
$NaAlCl_4$	162	7600	9.53	870	34.80	30.4	550~750
NH_4AlCl_4	304	8100	14.87	402	37.05	54.9	290~370
$NaFeCl_4$	158	3900	5.8	1060	17.80	13.4	500~800
$KFeCl_4$	—	4517	5.657	~1351	—	—	—

四、氯化络合物在水溶液中的稳定性[17]

在水溶液中络离子的稳定性，与高温下晶相络合物的稳定性意义有所不同，后者指络合物受热分解为简单的氯化物，而前者则指络离子在溶液中离解为中心离子及 Cl^- 离子，如：

$$M'Cl_n^{t-n}=M'^{s+}+nCl^- \qquad (1\text{-}30)$$

反应的平衡常数

$$K_n=\frac{[M'^{s+}][Cl^-]^n}{[M'Cl_n^{s-n}]}$$

常称为总不稳定常数，K_n 愈大，则络离子热力学上的稳定程度愈小。熟知的热力学关系为

$$\Delta Z^0=RT\ln K_n$$

ΔZ^0 为成络时标准等压位的变化，K_n 愈大，络合作用愈难进行。

事实上络合离子的离解过程要复杂些，它们和多元酸的电离一样是逐步进行的，并伴随发生相应的水化：

$$M'Cl_n^{s-n}+H_2O=M'Cl_{n-1}(H_2O)^{s-n+1}+Cl^- \qquad (1\text{-}31)$$

$$M'Cl_{n-1}(H_2O)^{s-n+1}+H_2O=M'Cl_{n-2}(H_2O)_2^{s-n+2}+Cl^- \qquad (1\text{-}32)$$

……

$$M'Cl(H_2O)_{n-1}^{z-1} + H_2O = M'(H_2O)_n^{z+} + Cl^- \qquad (1\text{-}33)$$

这里是为了书写的简便起见，忽略了 Cl^- 的水化作用，也忽略了同一中心离子的水化离子和氯化离子的配位数 n 并不总是相等的；因此，实际的逐级离解平衡反应要更复杂些。

从上列逐级离解反应可以看出，影响氯化络离子在水溶液中的稳定性因素，原则上与前面所讨论的晶相氯化络合物相似，但离子的水化作用及 Cl^- 离子的浓度、溶液介电性质等，无疑要不同程度地影响氯化络离子的稳定性。

氯离子的影响是很明显的，从表 1-16 列出某些中心离子在不同盐酸浓度下存在的主要形态。

表 1-16　室温下不同 HCl 浓度下的主要络离子存在的形态[6]

中心离子	1 *M*HCl	8 *M*HCl	13 *M*HCl
Ti(Ⅲ)	$Ti(H_2O)_6^{3+}$	$TiCl(H_2O)^{2+}$	$TiCl_2(H_2O)_4^+$
Ti(Ⅳ)			$TiCl_6^{2-}$
V(Ⅲ)	$V(H_2O)_6^{3+}$	$VCl(H_2O)_5^{2+}$	$VCl_2(H_2O)_4^+$
V(Ⅳ)	$VO(H_2O)_5^{2+}$	$VO(H_2O)_4Cl^+$	$VOCl_2(H_2O)_3$
Cr(Ⅲ)	$Cr(H_2O)_6^{3+}$	$CrCl(H_2O)_5^{2+}$	$CrCl_2(H_2O)_4^+$, $CrCl_3(H_2O)_3$
Mn(Ⅱ)	$MnCl(H_2O)_5^+$	$MnCl_2(H_2O)_4$	$MnCl_3(H_2O)^-$
Fe(Ⅲ)	$FeCl(H_2O)_5^{2+}$	$FeCl_3(H_2O)_3$, $FeCl_4^-$	$FeCl_4^-$
Co(Ⅱ)	$Co(H_2O)_6^{2+}$	$CoCl(H_2O)_5^+$	$CoCl_3(H_2O)$, $CoCl_4^{2-}$
Ni(Ⅱ)	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	$NiCl(H_2O)_5^+$
Cu(Ⅱ)	$CuCl(H_2O)_3^+$	$CuCl_2(H_2O)_2$, $CuCl_3^-$	$CuCl_4^{2-}$
Zn(Ⅱ)	$ZnCl(H_2O)_3^+$	$ZnCl_3(H_2O)^-$	$ZnCl_4^{2-}$
Ga(Ⅲ)	$GaCl(H_2O)_5^{2+}$	$GaCl_4^-$	$GaCl_4^-$
Mo(Ⅲ)		$MoCl_5(H_2O)^{2-}$	$MoCl_6^{3-}$
Ru(Ⅲ)	$RuCl_2(H_2O)_4^+$	$RuCl_5(H_2O)^{2-}$	$RuCl_6^{3-}$
Ru(Ⅳ)	Ru_2OCl_8	$Cl_4RuORuCl_5^{4-}$	$RuCl_6^{2-}$
Rh(Ⅲ)	$RhCl_4(H_2O)_2^-$	$RhCl_6^{3-}$	$RhCl_6^{3-}$
	$RhCl_5(H_2O)^{2-}$		
Pd(Ⅱ)	$PdCl_4^{2-}$	$PdCl_4^{2-}$	$PdCl_4^{2-}$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地信论坛 http://bbs.3s001.com/

续表

中心离子	1 *M*HCl	8 *M*HCl	12 *M*HCl
Ag(Ⅰ)	$AgCl_2^-$	$AgCl_4^{3-}$	$AgCl_3^{3-}$
Cd(Ⅱ)	$CdCl_3(H_2O)_x^-$	$CdCl_4^{2-}$	$CdCl_4^{2-}$
In(Ⅲ)	$InCl_2(H_2O)_x$	$InCl_4^-$	$InCl_4^-$
Sn(Ⅱ)	$SnCl_2(H_2O)$ $SnCl_3^-$	$SnCl_3^-$	$SnCl_3^-$
Sn(Ⅳ)		$SnCl_4(H_2O)_2$, $SnCl_5(H_2O)^-$	$SnCl_6^{2-}$
Sb(Ⅴ)		$SbCl_5(OH)^-$	$SbCl_6^-$
Ce(Ⅲ)	$Ce(H_2O)_9^{3+}$	$CeCl(H_2O)_x^{2+}$	$CeCl_2(H_2O)_y^+$
Nd(Ⅲ)	$Nd(H_2O)_9^{3+}$	$NdCl(H_2O)_x^{2+}$	$NdCl_2(H_2O)_y^+$
Re(Ⅳ)	$Cl_5ReORuCl_5^{4-}$	$ReCl_6^{2-}$	$ReCl_6^{2-}$
Os(Ⅲ)		$OsCl_5(H_2O)^{2-}$	$OsCl_6^{3-}$
Os(Ⅳ)	$OsCl_6^{2-}$	$OsCl_6^{2-}$	$OsCl_6^{2-}$
Os(Ⅵ)		$OsO_2Cl_4^{2-}$	$OsO_2Cl_4^{2-}$
Ir(Ⅲ)	$IrCl_4(H_2O)_2^-$ $IrCl_5(H_2O)^{2-}$	$IrCl_5(H_2O)^{2-}$, $IrCl_6^{3-}$	$IrCl_6^{3-}$
Ir(Ⅳ)	$IrCl_5(H_2O)^-$, $IrCl_6^{2-}$	$IrCl_6^{2-}$	$IrCl_6^{2-}$
Pt(Ⅱ)	$PtCl_4^{2-}$	$PtCl_4^{2-}$	$PtCl_4^{2-}$
Pt(Ⅳ)	$PtCl_6^{2-}$	$PtCl_6^{2-}$	$PtCl_6^{2-}$
Au(Ⅲ)	$AuCl_4^-$	$AuCl_4^-$	$AuCl_4^-$
Hg(Ⅱ)	$HgCl_3^{2-}$	$HgCl_4^{2-}$	$HgCl_4^{2-}$
Tl(Ⅰ)	TlCl	$TlCl_3^{2-}$	$TlCl_3^{3-}$
Tl(Ⅲ)	$TlCl_4^-$	$TlCl_6^{3-}$	$TlCl_6^{3-}$
Pb(Ⅱ)	$PbCl_2(H_2O)$	$PbCl_4^{2-}$	$PbCl_4^{2-}$
Pb(Ⅳ)		$PbCl_5(OH)^{2-}$	$PbCl_6^{2-}$
Bi(Ⅲ)	$BiCl_6^{3-}$	$BiCl_5^{2-}$ 或 $BiCl_6^{3-}$	$BiCl_5^{2-}$ 或 $BiCl_6^{3-}$
Th(Ⅳ)	$Th(H_2O)_x^{4+}$	$Th(H_2O)_x^{4+}$	$ThCl(H_2O)_y^{3+}$
U(Ⅲ)	$U(H_2O)_9^{3+}$	$UCl(H_2O)_x^{2+}$	$UCl_3(H_2O)_y^{2+}$
U(Ⅵ)	$UO_2Cl(H_2O)_x^+$	$UO_2Cl_3^-$	$UO_2Cl_4^{2-}$
U(Ⅳ)	$UCl(H_2O)_x^{3+}$	$UCl_2(H_2O)_y^{2+}$	$UCl_5(H_2O)_x^-$
Pu(Ⅲ)	$Pu(H_2O)_9^{3+}$	$PuCl_2(H_2O)_x^+$	$PuCl_4(H_2O)_y^-$
Pu(Ⅳ)	$PuCl(H_2O)_x^{3+}$	$PuCl_3(H_2O)_y^+$	$PuCl_6^{2-}$

从表 1~16 可见，对同一中心离子来说，当 Cl^- 离子浓度增加时，照例有利于与氯离子络合。但是也可以明显地看出离子水

矿床地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

合的影响，如在晶相状态时，以 $AlCl_4^-$ 络离子组成的络合物，常常是很稳定的，但由于 Al^{3+} 的水合离子非常稳定，即使在饱和的 HCl 溶液中，也不被 Cl^- 络合，所以在 0°C时，$Al(H_2O)Cl_3$ 几乎可定量地结晶析出。又如对二价的镍离子来说，在熔盐或非水介质中，$NiCl_4^{2-}$ 照例是可以存在的，但由于 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 与同周期的二价金属离子的水合离子相比，具有最大的水化能，因此，即使在 8 *M*HCl 浓度的溶液中，镍离子仍不被 Cl^- 所络合。

但是，总的说来，中心离子的特性——电子结构仍然是氯化络离子稳定性的主要影响因素，从表 1-16 及 1-17 中所列出的某些络离子的稳定常数可看出，Ⅰ、Ⅲ副族低价金属离子及Ⅱ副族的离子成络能力较强，并且对具有较高原子序数的金属离子来说，这一倾向更为明显，这点与在晶相络合物中所谈到的是一致的。因此在同族元素比较中，可明显看出 Cd^{2+} 与 Cl^- 成络能力较 Zn 强，而 Hg 的成络能力最强，这就是常用二价的氯酸高汞作为从均相液中除去其它中心离子的配位体氯的最好试剂的根本原因。此外，在Ⅰ副族中，也可大致看出 Au^{3+} 成络能力较 Ag^+ 强，而 Ag^+ 又较 Cu^+ 为强。

表 1-17　　某些氯化络离子的逐级稳定常数

中心离子	log*K*				介　　质
	K_1	K_2	K_3	K_4	
Ag^+	2.85	1.87	0.32	0.86	0.3 *M*$NaClO_4$
Cd^{2+}	1.32	0.90	0.09	−0.45	4.5 *M*$NaClO_4$
Hg^{2+}	6.74	6.48	0.85	1.00	0.5 *M*$NaClO_4$
Pb^{2+}	0.88	0.61	−0.40	−0.15	1.0 *M*KCl
Cu^{2+}	2.8	1.6	0.49	0.73	HCl 浓度变化
In^{3+}	1.42	0.81	1.0	−0.2	1.0 *M*$NaClO_4$
Fe^{3+}	0.62	0.11	−1.40	−1.92	1.0 *M*$NaClO_4$
Fe^{2+}	0.36	0.04	—	—	2.0 *M*$NaClO_4$

某些氯化络离子的不稳定常数列于附录Ⅳ中。

最后还应指出的是，配位体氯与中心原子间的距离，在有机

地质论坛 BBS.5s001.COM 顶级地质论坛 http://bbs.5s001.com

溶剂中比在水溶液中要小些，因此，在有机溶剂中的氯化络离子常较水溶液中稳定，这点在生产实践中应予以注意。

第九节　氯化物在水中的溶解度[1,7]

金属氯化物在水中一般溶解度很大，而且彼此的差别又比较明显，氯化物的这一特点，常常作为氯化冶金工艺的重要依据之一。

水是介电常数比较大的极性溶剂，因此，离子化合物容易溶解于水中。这是因为离子化合物中正负离子间的作用力，在水中将大大减弱。例如，两个带有电荷为 q_1 和 q_2 相距为 d 的离子间，它们在固态时的作用力为　$F=\frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$

在介电常数为 ε 的溶剂中，作用力则为：

$$F'=\frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot d^2}$$

地信网论坛 BBS.3501.COM

水在常温下的介电常数为 81，因此，在水中的化合物离子间的作用力，仅为原来在晶体中的 1/81。

离子化合物在水中溶解，通常发生离子的水合反应，形成水合离子，溶解时的热效应，则主要决定于晶格能和离子水合能的大小，它们的关系为：

$$\Delta H_{溶}=-U+\Delta H_{+}+n \cdot \Delta H_{-}$$

对氯化物而言，式中的 n 为金属离子价数，即相应等于氯离子数。当离子的水合能大于晶格能，溶解时放热，反之则吸热。

具有典型共价键的化合物是不溶或难溶于水的，因为介电常数不会使共价键的结合力减弱，也不会形成水合离子。晶格能很大的离子化合物也难溶于水，例如，一些氧化物及氟化物，就是难溶于水的离子化合物。

由于绝大多数金属氯化物都具有或基本具有离子结构特征，而且因为氯离子电荷小，晶格能一般不大，所以，根据上述化合物在水中溶解的基本规律，大多数氯化物可溶于水。但是，不同

的氯化物在水中的溶解度差异还是很大的，这仍然是离子间的极化作用不同的缘故。

因此，根据离子间的极化作用的程度，金属氯化物在水中的溶解度变化规律，大致归纳于下：

1．具有惰性原子结构的金属离子及具有 $s^0p^0d^0f^n$（镧系）结构的金属离子的氯化物，阳离子结构比较稳定，离子间的极化作用主要决定于阳离子电荷 q_1 的平方与半径 r_1 的比值（q_1^2/r_1），它们在水中溶解的规律是：

碱金属离子的 q_1^2/r_1 均小于 2，对氯离子的极化作用甚微，所以，这类金属的氯化物在水中的溶解度较大，也最不容易水解。但是，那些半径特别大的络合阴离子，是可以被这一类金属离子极化的。例如，$SnCl_6^{2-}$ 可以使 Pb^+、Cs^+、Fr^+ 沉淀，$PtCl_6^{2-}$ 可使 K^+、NH_4^+、Rb^+、Cs^+、Fr^+ 沉淀。

碱土金属离子的 q_1^2/r_1 值一般为 2～7 之间，对氯离子的极化作用较为明显，因此，它们的氯化物易溶于水，但较易水解。

具有 q_1^2/r_1 大于 7 的一些金属离子，如 Be^{2+}、Al^{3+}、La^{3+}、Ti^{4+}、Th^{4+}、Nb^{5+}等，对氯离子的极化作用甚强。因此，这类金属的氯化物，在水中的溶解度变得很小，而且容易水解。

2．最外层电子能级组合含有 d 电子的金属离子，与氯离子相互极化的作用很强，一般来说，它们的水化作用也是很强的，因而构成它们的氯化物在水中的溶解规律：

具有 $s^0p^0d^n$ 及 d^{10} 结构的二价金属离子，比上述二价碱土金属离子具有不同的极化性能，它们的氯化物，如 $MnCl_2$、$FeCl_2$、$CoCl_2$ 等，在水中的溶解度一般虽与碱土金属氯化物相差不大，但较易水解。

高价金属氯化物及一些具有 $s^0p^0d^{10}$ 结构的金属离子氯化物，如 $FeCl_3$、$AsCl_3$、$SbCl_3$、$BiCl_3$、$SnCl_4$ 及 $PbCl_2$ 等，由于离子间的极化作用很显著，因而较难溶于水中。

具有 $s^0p^0d^{10}$ 电子结构的一价金属阳离子，如 Ag^+、Cu^+，与氯离子的极化作用最强，因而它们的氯化物基本上不溶于水。

但是，氯化物的溶解性不是固定而绝对不变的，例如，所有难溶或不溶于水的金属氯化物，在氯化物水溶液中，仍然是可以溶解的，例如，AgCl 在 NaCl 溶液中的溶解度随 NaCl 浓度变化如下，

NaCl 浓度 克分子/升	0	0.004	0.036	0.35	0.9	1.9	2.9	3.8
AgCl 溶解度 毫克分子/升	0.013	0.0007	0.0019	0.017	0.1	0.39	10.0	24.9

AgCl 在 NaCl 溶液中的溶解，是因为生成氯化络离子的缘故。因此，从广义上说，金属氯化物在水溶液中都是可溶的，只是程度的差异而已，若干金属氯化物溶解度数据，列于附录 V 中。

本章主要参考资料

[1] Б. В. Некрасов, Основы Общей Химии, 1973。
[2] 中南矿冶学院编，冶金过程原理，1973 年，内部资料。
[3] 蒋安仁等编，有色冶金物理化学(第二册)，上海科技出版社，1964年。
[4] 唐有琪编，结晶化学，人民教育出版社，1958 年。
[5] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry. 3 th. Ed., 1962。
[6] Chr. Klixbüll Jørgensen, INORGANIC COMPLEXES, 1963 年。
[7] А. И.别略邪夫著，胡方华译，熔盐物理化学，中国工业出版社，1963 年。
[8] Ж. При. Хим., 1973 年，т. 46, No.2, с. 431～434。
[9] J. Phy. Chem., 1964, V.68, No. 11, p. 3229～3232。
[10] J. Chem. Phys., 1964, V. 40, No. 1, p. 191～199。
[11] 徐光宪编，物质结构，人民教育出版社，1961 年。
[12] 严志弦编，络合物化学，人民教育出版社，1960 年。
[13] 中南矿冶学院编，络合物化学，1964年，待发表。
[14] К. Б. 亚奇米尔斯基著，络合物化学，科学技术出版社，1959 年。
[15] Met. Tran., 1970, V. 1, No. 8, p. 2169～2175。
[16] J. Phy. Chem., 1964, V. 68, No. 11, p. 3089～3093。
[17] 化学通报，1973 年，1～2 期。
[18] USBM., RI. 1971, No. 7, 489。

第二章　氯化焙烧

第一节　概　　述

氯化焙烧指的是在一定条件下，借氯化剂的作用，使物料中的某些组分转变为气相或凝聚相的氯化物，以使有价金属和其它组分分离富集的过程。

根据焙烧作业温度条件的不同，氯化焙烧可以区分为中温氯化焙烧和高温氯化焙烧两种类型。前者因为焙烧温度不高，生成的金属氯化物基本上呈固态存留在焙烧矿中，随后需要用浸出作业使氯化物溶出而与焙烧矿分离，因而常常称为氯化焙烧-浸出法；后者则因为焙烧温度比较高，生成的金属氯化物呈蒸气状态挥发或者呈熔融状态而可以直接与固体焙烧矿或脉石分离。使氯化物呈蒸气状态挥发的焙烧方法，又常常称为氯化挥发焙烧法。

根据焙烧过程是否加入还原剂，因而气相含氧量不同，氯化焙烧又可分为还原氯化焙烧和氧化氯化焙烧，或者分别简称为还原氯化与直接氯化。还原氯化通常用于处理比较难氯化的金属氧化物料。

氯化焙烧是应用最为广泛的一种氯化过程。就直接氯化来说，如前所述，早在十八世纪就开始在生产上用来处理金、银矿石。自那以后的一个多世纪以来，直接氯化已研究扩展应用于处理许多含重有色金属和贵金属的矿物原料，其中又以黄铁矿烧渣的综合利用最为成功。迄今为止，无论中温氯化焙烧或者高温氯化焙烧均以工业规模成功地用于黄铁矿烧渣的综合利用。至于还原氯化，众所周知，一直在二氧化钛（金红石或高钛渣的主要成分）氯化和氧化镁（或菱镁矿）氯化等过程中采用，是生产金属钛和镁的重要环节。

氯化焙烧也是氯化冶金中最基本和最主要的过程。近十多年来，氯化焙烧愈来愈引起人们的注意，对其基础理论特别是对工艺的研究更加广泛。本章的内容，是讨论氯化焙烧的基础理论问题并介绍氯化焙烧工艺应用的实例。

第二节　氯化焙烧的热力学

一、金属氧化物的氯化

1．$MeO-Cl_2$ 系的反应

金属氧化物(MeO)被氯气氯化的反应，可以用简化的通式表示：

$$MeO + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}1)$$

当氯化物和氧化物的标准生成等压位为已知时，反应（2-1）的标准等压位变化 ΔZ_1^0 可由下式求得：

$$\Delta Z_1^0 = \Delta Z_{MeCl_2}^0 - \Delta Z_{MeO}^0$$

某些氯化物的标准生成等压位 $\Delta Z_{MeCl_2}^0$ 可从本书第一章的图 1-1 及附录Ⅱ的图中查得，或利用附录Ⅲ的数据进行计算。某些氧化物的标准生成等压位与温度的关系，如图 2-1 所示[1]。

若干金属氧化物与 Cl_2 反应的标准等压位变化的计算结果，列于表 2-1。

为了便于使用并比较不同氯化物在相同条件下与氯反应能力的差异，有人在计算的基础上绘制了氧化物氯化反应的标准等压位变化与温度的关系图，如图 2-2 所示。

从表 2-1 和图 2-2 的数据可以看出，一些常见金属如 Ag、Cd、Pb、Zn、Cu 等的氧化物，在焙烧过程中比较容易被 Cl_2 氯化；NiO、CoO 的氯化要差些，特别是在高温下，Fe_2O_3 和一般矿石的脉石成分如 SiO_2、Al_2O_3、MgO 等(CaO 除外)，在焙烧过程中难于氯化。但是，如果铁以低价氧化物 FeO 的形态存在时，则能够被氯化。所以，在氯化焙烧过程中，必须根据不同的目的控制不同的气氛。例如在黄铁矿烧渣氯化焙烧脱除有色金属时，为了

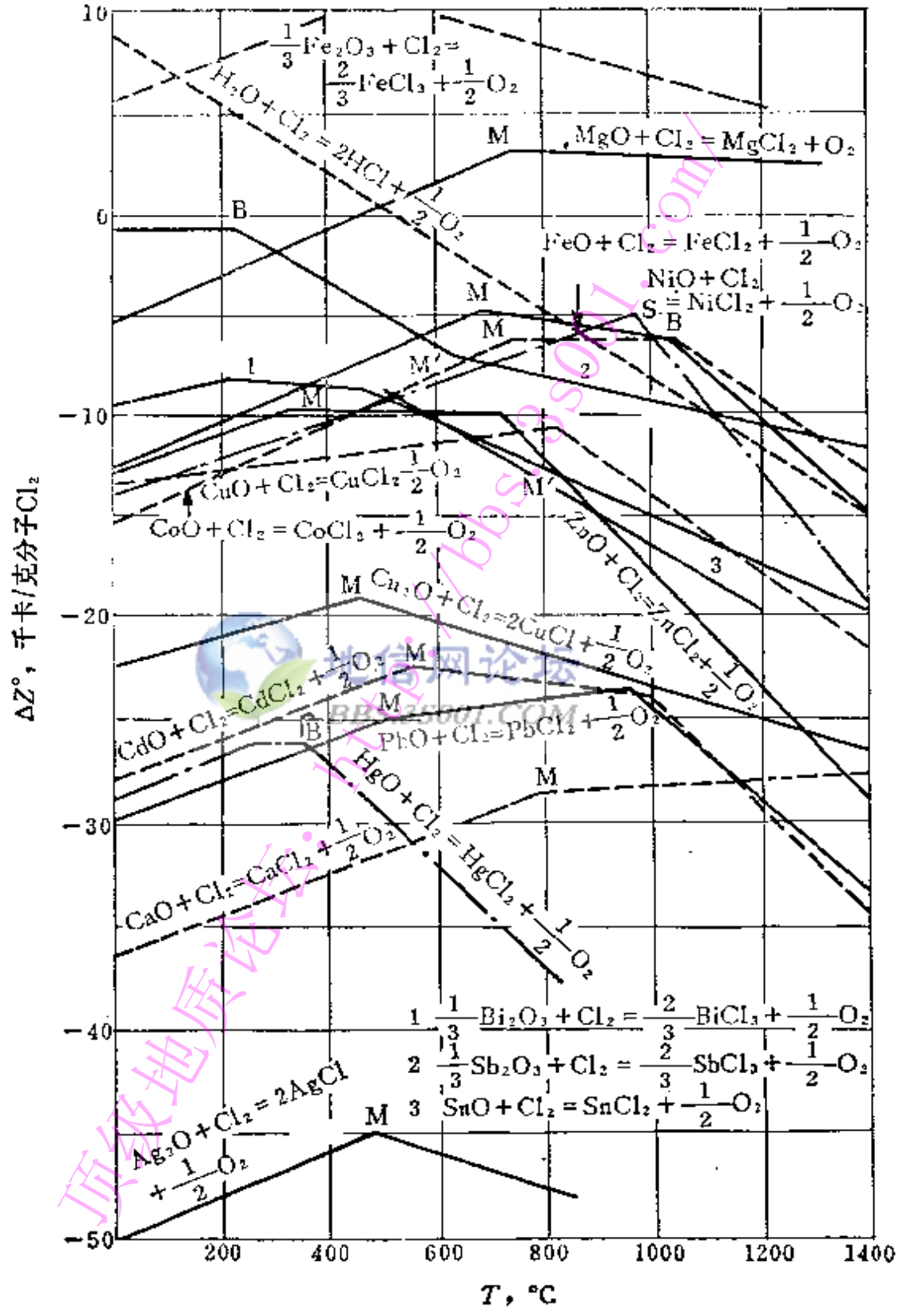


图 2-2　某些氧化物氯化反应的标准等压位变化与温度的关系

M、*B*、*S*—分别代表氯化物的熔点、沸点和升华温度；　*M′*、*B′*—分别代表氧化物的熔点和沸点

表 2-1　氧化物与 Cl_2 反应的 ΔZ_t 值[4]，卡/克分子 Cl_2

氯化反应	$\Delta Z_{500°C}$	$\Delta Z_{1000°C}$
$Ag_2O+Cl_2\rightleftharpoons 2AgCl+1/2\,O_2$	−46200	
$HgO+Cl_2\rightleftharpoons HgCl_2+1/2\,O_2$	−31800	
$PbO+Cl_2\rightleftharpoons PbCl_2+1/2\,O_2$	−24100	−25000
$CdO+Cl_2\rightleftharpoons CdCl_2+1/2\,O_2$	−21200	−22700
$Cu_2O+Cl_2\rightleftharpoons Cu_2Cl_2+1/2\,O_2$	−15000	−12500
$MnO+Cl_2\rightleftharpoons MnCl_2+1/2\,O_2$	−12300	−9900
$NiO+Cl_2\rightleftharpoons NiCl_2+1/2\,O_2$	−9200	−6100
$ZnO+Cl_2\rightleftharpoons ZnCl_2+1/2\,O_2$	−8900	−17600
$SnO+Cl_2\rightleftharpoons SnCl_2+1/2\,O_2$	−8500	−16600
$FeO+Cl_2\rightleftharpoons FeCl_2+1/2\,O_2$	−7600	−5200
$CoO+Cl_2\rightleftharpoons CoCl_2+1/2\,O_2$	−8845	−6800
$2/9\,Fe_3O_4+Cl_2\rightleftharpoons 2/3FeCl_3+4/9\,O_2$		+1810
$1/3\,Fe_2O_3+Cl_2\rightleftharpoons 2/3FeCl_3+4/9\,O_2$		+4000
$MgO+Cl_2\rightleftharpoons MgCl_2+1/2\,O_2$	+4000	+6200
$1/3\,Cr_2O_3+Cl_2\rightleftharpoons 2/3CrCl_3+1/2\,O_2$	+14300	+18500
$1/2\,TiO_2+Cl_2\rightleftharpoons 1/2\,TiCl_4+1/2\,O_2$	+19000	+15900
$1/3\,Al_2O_3+Cl_2\rightleftharpoons 2/3\,AlCl_3+1/2\,O_2$	+15800	+9400
$1/2\,SiO_2+Cl_2\rightleftharpoons 1/2\,SiCl_4+1/2\,O_2$	+24300	+21400
$CaO+Cl_2\rightleftharpoons CaCl_2+1/2\,O_2$	−34000	−27000

使重有色金属与铁得以有效分离，应保持氧化性气氛，以避免铁的高价氧化物还原为低价氧化物；但在另一些场合下，当氯化焙烧的目的在于脱除矿物原料中的铁时，例如钛铁矿氯化脱铁富集，则要求焙烧在还原性气氛中进行，尽可能使铁的氧化物还原为低价氧化物。不同金属氧化物氯化的难易不同，以及铁的不同价态的氧化物所具有的不同的氯化行为，对于旨在分离不同氧化矿物的氯化焙烧的实际应用，具有重要的意义。

比较图 1-1 和图 2-2 中各种金属与其相应的氧化物的氯化次

地信网论坛 BBS.3S001.COM
资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

序可以发现，在 $Me-Cl_2$ 体系中，Si、Al、Mg 等极易与 Cl_2 反应，而 Ag 相对地说难一些。但是，在 $MeO-Cl_2$ 体系中，则正好相反，Ag_2O 是最容易氯化的，而 Si、Al、Mg 等的氧化物则属于最难氯化之列。产生这种矛盾的原因在于 $MeO-Cl_2$ 体系中，除了存在着 $Me-Cl_2$ 这一对矛盾外，增加了 $Me-O_2$ 这一对矛盾。毛主席在《矛盾论》中指出："**在复杂的事物的发展过程中，有许多的矛盾存在，其中必有一种是主要的矛盾，由于它的存在和发展，规定或影响着其他矛盾的存在和发展。**"所以，当 $Me-Cl_2$ 和 $Me-O_2$ 两对矛盾共存时，必有一对矛盾起着主导作用。在同样条件下（例如在标准状态下）对 Ag 而言，它与 Cl_2 的结合能力虽然比较弱，但它与 O_2 的结合能力更弱。因此，$Ag-Cl_2$ 这一对矛盾起着主导作用，使氯有可能从 Ag_2O 中取代氧。相反，Si、Al、Mg 等元素与 Cl_2 的结合能力虽然已经相当强，可是与 O_2 的结合能力却还要强得多。在这种情况下，$Me-O_2$ 这一对矛盾居于主导地位，而 $Me-Cl_2$ 这一对矛盾则退居从属地位，Cl_2 很难使这些氧化物转变为相应的氯化物。因此，不同氧化物所具有的不同氯化行为，就是因为 $Me-Cl_2$ 与 $Me-O_2$ 这两对矛盾的同时存在以及它们发展的不平衡性。当然，这种矛盾发展的不平衡性，是可以通过客观条件的变化而使之改变的。

金属氧化物氯化的难易程度与金属氯化物的热稳定性一样，也具有相对的意义。反应(2-1)实际上是一个可逆反应。所以，氧化物料的氯化焙烧，实际上也就是"氯化"与"氧化"这一对矛盾斗争的结果。决定这一对矛盾双方何者占主导作用的因素，是反应体系 $MeO-Cl_2-O_2-MeCl_2$ 中氯与氧的分压或浓度的比值，即氯氧比。氯浓度高、氯氧比大，"氯化"这一方占优势，反应向生成氯化物的方向发展；反之则"氧化"这一方起主导作用，反应向生成氧化物的方向进行。

氯化反应既与所处的温度条件有关，又与体系中 Cl_2 的浓度和 O_2 的浓度有关，即反应不是在标准状态下进行。此时衡量氯化反应能否进行的真实量度是反应的等压位变化 ΔZ，而不是

ΔZ^0。

对反应(2-1)而言，

$$\Delta Z_1=\Delta Z_1^0+RT\ln\frac{a'_{MeCl_2}\cdot P'^{1/2}_{Cl_2}}{a'_{MeO}\cdot P'_{Cl_2}}$$

或

$$\Delta Z_1=\Delta Z_1^0-RT\ln\frac{a'_{MeO}\cdot P'_{Cl_2}}{a'_{MeCl_2}\cdot P'^{1/2}_{O_2}}$$

为简便起见，假定 $MeCl_2$ 与 MeO 均为凝聚相，令它们的活度 a' 为 1，则

$$\Delta Z_1=\Delta Z_1^0-RT\ln\frac{P'_{Cl_2}}{P'^{1/2}_{O_2}}$$

式中，P'_{Cl_2} 与 P'_{O_2} 表示反应体系中实际的 Cl_2 与 O_2 分压。反应平衡时 $\Delta Z_1=0$，于是

$$\Delta Z_1^0=RT\ln\frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}^{1/2}}$$

式中，P_{Cl_2} 与 P_{O_2} 表示反应平衡时 Cl_2 与 O_2 的分压。显然，要使反应向生成氯化物的方向发展，则必须使

$$\frac{P'_{Cl_2}}{P'^{1/2}_{O_2}}>\frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}^{1/2}}$$

反之则会使氯化物被氧分解。这意味着在 $Me\text{-}Cl_2$ 与 $Me\text{-}O_2$ 这两对矛盾中，由于客观条件不同矛盾会发生转化。例如，$FeCl_3$ 是比较容易氧化的。$SnCl_2$ 蒸气混入 10%（体积）的空气，在 600～700°C 时便有 60～70% 的 $SnCl_2$ 被氧化。而铜的氯化物则较难氧化，$CuCl_2$ 在空气中被氧化的情况如表 2-2 所示。不同的氯化物受氧化的难易不同，可被用来分离金属。例如，有人将 Fe 和 Cu 的混合氯化物，在 800°C 下于反应器中用 O_2 选择性地使 $FeCl_3$ 转变为 Fe_2O_3，而 Cu 的氯化物很少氧化，然后用海水浸出铜[5]。

从上面的热力学分析可以看出，氧化物氯化需要一定的氯氧比值，这一比值与温度有关，而在一定温度下所需要的最低限度

表 2-2　　$CuCl_2$ 在空气中的氯化[4]

温度 °C	分布率，%			
	Cu_{CuCl_2}	Cu_{CuCl}	$Cu_{Cu_2OCl_2}$	Cu_{CuO}
350	99.00	—	1.00	—
400	86.40	0.35	2.60	0.15
450	76.80	19.90	3.00	0.30
500	12.90	81.50	4.20	0.40
550	7.60	87.00	5.10	0.30
600	4.50	89.00	6.10	0.40
650	4.30	88.20	7.00	0.50

的氯氧比值，即为反应平衡时的氯氧比。后者可从 ΔZ_T^0 作出估算。因为

$$\Delta Z^0 = 4.576\, T \log \frac{P_{Cl_2}}{P_{O_2}^{1/2}}$$

而且假定体系中的气相成分仅为 Cl_2 和 O_2，即

$$P_{Cl_2} + P_{O_2} = 1$$

于是，平衡时的气相组成，即氯氧比便可确定了。例如，有人算出了 Fe_2O_3、FeO、NiO 在 800～1100°C 与 Cl_2 反应的平衡气相组成，如表 2-3 所示。

可见，在一定温度下进行焙烧时，控制一定的氯氧比值，就可以使某一组分氯化而其余组分不氯化，从而达到选择氯化分离的目的。氯化焙烧工艺所要求的气氛条件的重要性，其理论依据之一就在这里。虽然上述计算是在简化了的条件下进行，忽略了气相中氯化物的分压以及其它因素，因而计算结果与实测值会有出入，但是仍然有其相对的意义，和 ΔZ_T^0 值一样，可以用来判断氧化物氯化的难易，而且氯氧比的概念更为实用与直观。

2．MeO–C(CO)–Cl_2 系的反应

表 2-1 及图 2-2 中一些氧化物，如 Fe_2O_3、SnO_2、SiO_2、Al_2O_3、MgO、TiO_2 等与 Cl_2 反应的 ΔZ^0 值为正，说明这些氧化物在直接

地信网论坛 BBS.3S001.COM

表 2-3　　氧化物氯化反应的热力学分析[6]

氯化反应	ΔZ^0，卡/克分子				Cl_2，体积%			
	800°C	900°C	1000°C	1100°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
$FeO_{(固)}+Cl_2=FeCl_{2(液)}+1/2\ O_2$	−6110	−6080	−6060	−	6.53	7.08	8.72	−
$FeO_{(固)}+Cl_2=FeCl_{2(气)}+1/2\ O_2$	−	−	−	−7730	−	−	−	5.71
$2/3FeO_{(固)}+Cl_2=2/3FeCl_{3(气)}+1/3\ O_2$	−5330	−5820	−6320	−6820	8.95	8.05	8.05	8.05
$2/9Fe_3O_{4(固)}+Cl_2=2/3FeCl_{3(气)}+4/9\ O_2$	+4130	+2970	+1810	+640	98.80	94.80	85.70	71.90
$1/3\ Fe_2O_{3(固)}+Cl_2=2/3FeCl_{3(气)}+1/2O_2$	+6750	+5220	+3680	+2150	99.70	98.80	95.00	85.10
$NiO_{(固)}+Cl_2=NiCl_{2(气)}+1/2\ O_2$	−5550	−5800	−	−	4.53	7.96	−	−
$NiO_{(固)}+Cl_2=NiCl_{2(气)}+1/2\ O_2$	−	−	−5580	−8580	−	−	10.41	4.21

氯化时是难于氯化的，因为要使这些氧化物氯化需要很高的氯氧比。

为了提高氯氧比，通常采用的办法是降低氯化反应产生的 O_2 的逸度。实践证明，最有效并具有普遍意义的措施，是在氯化过程中加入还原剂，使之与 O_2 结合生成稳定的化合物。这样，MeO-Cl_2 系中“氯化”与“氧化”这一对相互抗衡的矛盾，由于还原剂的存在而向有利于“氯化”的方向转化。

可与 O_2 结合生成稳定化合物的还原剂，有碳、一氧化碳、硫及氢等。它们与 O_2 反应的 ΔZ^0 值列于表 2-4。基于来源、价格以及使用是否方便（例如是否会污染氯化物）等方面的考虑，生产中常用的还原剂是碳和一氧化碳。以碳作还原剂的氯化，常常称为加碳氯化。

在有还原剂存在下，氧化物氯化反应的标准等压位变化，可由表 2-1 或图 2-2 中的数值与表 2-4 的数值合并求得。在有碳或一氧化碳的情况下氯化时，其反应可表示如下：

$$MeO+C+Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2+CO \qquad (2-2)$$

BBS.3S001.COM

表 2-4　　各种还原剂与氧反应的 ΔZ^0 值

反　　应	ΔZ^0，卡/1/2克分子O_2	
	500°C	1000°C
$C+1/2\ O_2=CO$	−43100	−53670
$1/2\ C+1/2\ O_2=1/2\ CO_2$	−47270	−47340
$CO+1/2\ O_2=CO_2$	−51430	−41000
$1/2\ S+1/2\ O_2=1/2\ SO_2$	−36500	−32200
$H_2+1/2\ O_2=H_2O$	−48750	−48330

$$MeO+\frac{1}{2}C+Cl_2\rightleftharpoons MeCl_2+\frac{1}{2}CO_2 \qquad (2-3)$$

或

$$MeO+CO+Cl_2\rightleftharpoons MeCl_2+CO_2 \qquad (2-4)$$

还原剂在氯化过程中的作用，可以通过以下的热力学计算得到说明。

以 MgO 的氯化为例，当没有还原剂存在时，反应

$$MgO+Cl_2\rightleftharpoons MgCl_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2-5)$$

在 500°C和 1000°C的标准等压位变化分别为＋4000 和＋4200 卡/克分子，均为正值，要使反应进行需要较高的氯氧比。有人测定了反应(2-5)在 250～750°C 及 750～950°C下的平衡，绘制了如图 2-3 所示的平衡状态图。

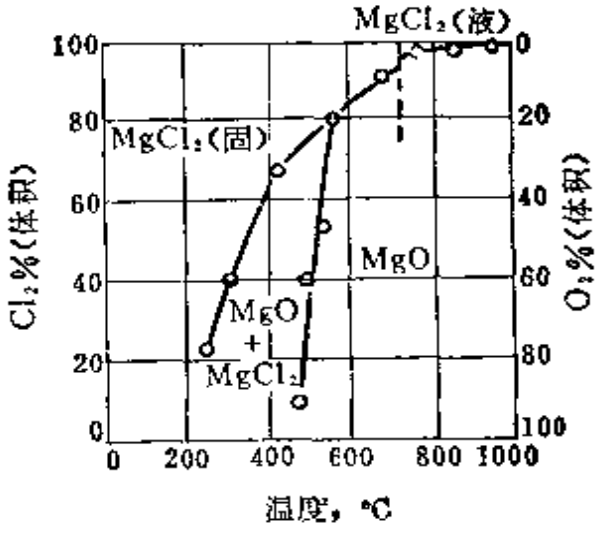


图 2-3　$MgO+Cl_2\rightleftharpoons MgCl_2+\frac{1}{2}O_2$ 的平衡状态图[4]

由图可以看出，温度在 250°C左右，O_2:Cl_2(体积比)约为 2.3，说明当气相中的氧氯比小于 2.3 时，即可生成稳定的固体

地质调查论坛 http://bbs.3s001.com/

$MgCl_2$。但是，在这样低的温度条件下，氯化反应速度极小，要在500～700℃的温度下才能达到有实际意义的反应速度。而在这样的温度下，要使$MgCl_2$稳定存在，要求氯气的浓度高于80%以上。在工业生产实践中，为了得到较高的设备产能以及流动性好的$MgCl_2$熔体，操作温度通常为800～1000℃，此时要求气相中氯的平衡浓度已高于90%，氧浓度低于10%，如果氯浓度低于此值，则反应难以进行。要求这样高的氯平衡浓度，显然与含氯仅为75～80%的$MgCl_2$熔盐电解产生的阳极气体返回利用，是不相适应的。

但是，若有还原剂存在时，上述情况便发生很大的变化。MgO在有碳参与下的氯化反应为：

$$MgO+C+Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2+CO \qquad (2-6)$$

$$MgO+CO+Cl_2 \rightleftharpoons MgCl_2+CO_2 \qquad (2-7)$$

在高于$MgCl_2$熔点（987K）的实际操作温度下，这两个反应的热力学计算结果，列于表2-5及表2-6。

表 2-5　　反应(2-6)的热力学计算结果[7]

温度 K	ΔH_6^0 卡/克分子 Cl_2	ΔZ_6^0 卡/克分子 Cl_2	$\log K_6$	$K_6=\frac{P_{CO}}{P_{Cl_2}}$
987	−23490	−44810	9.924	8.40×10^9
1000	−23440	−45090	9.856	7.18×10^9
1100	−23020	−47280	9.395	2.48×10^9
1200	−22630	−49500	9.016	1.04×10^9
1300	−22250	−51750	8.701	5.02×10^8

表2-5和表2-6的数据表明，由于碳或一氧化碳的存在使ΔZ^0变为较大的负值，在较低氯平衡浓度下就能使反应向右进行。MgO加碳氯化的氯气平衡浓度，可按下列方法求得：

取987K时的气相总压为$P_{CO}+P_{CO_2}+P_{Cl_2}=1$，又

$$K_6=P_{CO}/P_{Cl_2}=8.40\times10^9$$

表 2-6　　反应(2-7)的热力学计算结果[7]

温度 K	ΔH_7	ΔZ_7^0	$\log K_7$	$K_7=\frac{P_{CO_2}}{P_{Cl_2}\cdot P_{CO}}$
	卡/克分子 Cl_2			
987	−64230	−44260	9.802	6.34×10^9
1000	−64140	−44000	9.617	4.14×10^9
1100	−63350	−42010	8.346	2.23×10^8
1200	−62850	−40090	7.302	2.00×10^7
1300	−52210	−38220	6.426	2.67×10^6

$$K_7=P_{CO_2}/P_{CO}\times P_{Cl_2}=6.34\times10^9$$

根据以上三式，可求得：

$$P_{Cl_2}=7.9\times10^{-11}\text{大气压}$$

$$P_{CO}=0.67\text{大气压}$$

$$P_{CO_2}=0.33\text{大气压}$$

从计算结果可知，气相中 $CO:CO_2=2$，氯的平衡浓度极小，仅为 7.9×10^{-11}大气压。实际作业的尾气中，其氯气浓度会远远高于此一平衡浓度，因而预示着 MgO 的氯化反应可以进行得很完全。相比之下，MgO 直接氯化时，于 987 K 的平衡氯浓度为 94.5%，这在实践中是很难达到的。

还原剂在氯化过程中的作用，还可以通过 TiO_2 和 SnO_2 的氯化进一步得到说明。TiO_2 直接氯化与加碳氯化，在 500°C 和 1000°C下的标准等压位变化计算与比较如下：

	$\Delta Z^0_{500°C}$	$\Delta Z^0_{1000°C}$
$\frac{1}{2}TiO_2+Cl_2\rightleftharpoons\frac{1}{2}TiCl_4+\frac{1}{2}O_2$	+19000	+15900
+) $C+\frac{1}{2}O_2\rightleftharpoons CO$	−43100	−53670
$\frac{1}{2}TiO_2+Cl_2+C\rightleftharpoons\frac{1}{2}TiCl_4+CO$	−24100	−37770

可见，相当稳定而难被直接氯化的 TiO_2，在有固体碳存在的条件

下，也变得容易氯化了。SnO_2 直接氯化与加碳氯化反应及其 ΔZ^0_T、$\log K_P$ 值，列于表 2-7，也说明了碳的存在可以大大提高 SnO_2 的氯化效果。

表 2-7　　SnO_2 氯化反应的 ΔZ^0_T 和 $\log K_P$ 值[8]

反　　应	800K		1200 K	
	ΔZ^0(卡/克分子)	$\log K_P$	ΔZ^0(卡/克分子)	$\log K_P$
$SnO_2+2Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_4+O_2$	8277	−2.26	2340	−0.43
$SnO_2+C+2Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_4+CO_2$	−85039	23.24	−88657	16.16
$SnO_2+2C+2Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_4+2CO$	−76089	20.80	−94038	17.14
$SnO_2+Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_2+O_2$	40270	−11.01	23442	−4.27
$SnO_2+C+Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_2+CO_2$	−29315	8.01	−30890	5.63
$SnO_2+2C+Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_2+2CO$	−43072	11.77	−77314	14.07

若干氧化物加碳氯化的反应标准等压位变化与温度的关系，示于图 2-4 及图 2-5。将这两个图与图 2-2 比较，便可以清楚地看出，有固体碳存在的条件下，原来易被直接氯化的氧化物（如 CaO、Na_2O）更易于氯化，原来难于氯化的其它轻金属及稀有金属氧化物，也变得易被氯化。加碳氯化的这种有效性，使它在轻金属及稀有金属的冶金中，成为一种重要的方法，得到广泛的应用。

3．MeO -HCl 系的反应

金属氧化物与 HCl 之间的反应，是氯化焙烧过程中最常见的一种氯化反应。在气氛中有水蒸气存在时的氯化反应，大体上都属于这一类，黄铁矿烧渣的氯化焙烧就属此例，所以，研究这一类型的反应就很有必要。

金属氧化物与 HCl 之间的反应，也可以用以下的简化通式表示：

$$MeO+2\,HCl \rightleftharpoons MeCl_2+H_2O \qquad (2\text{-}8)$$

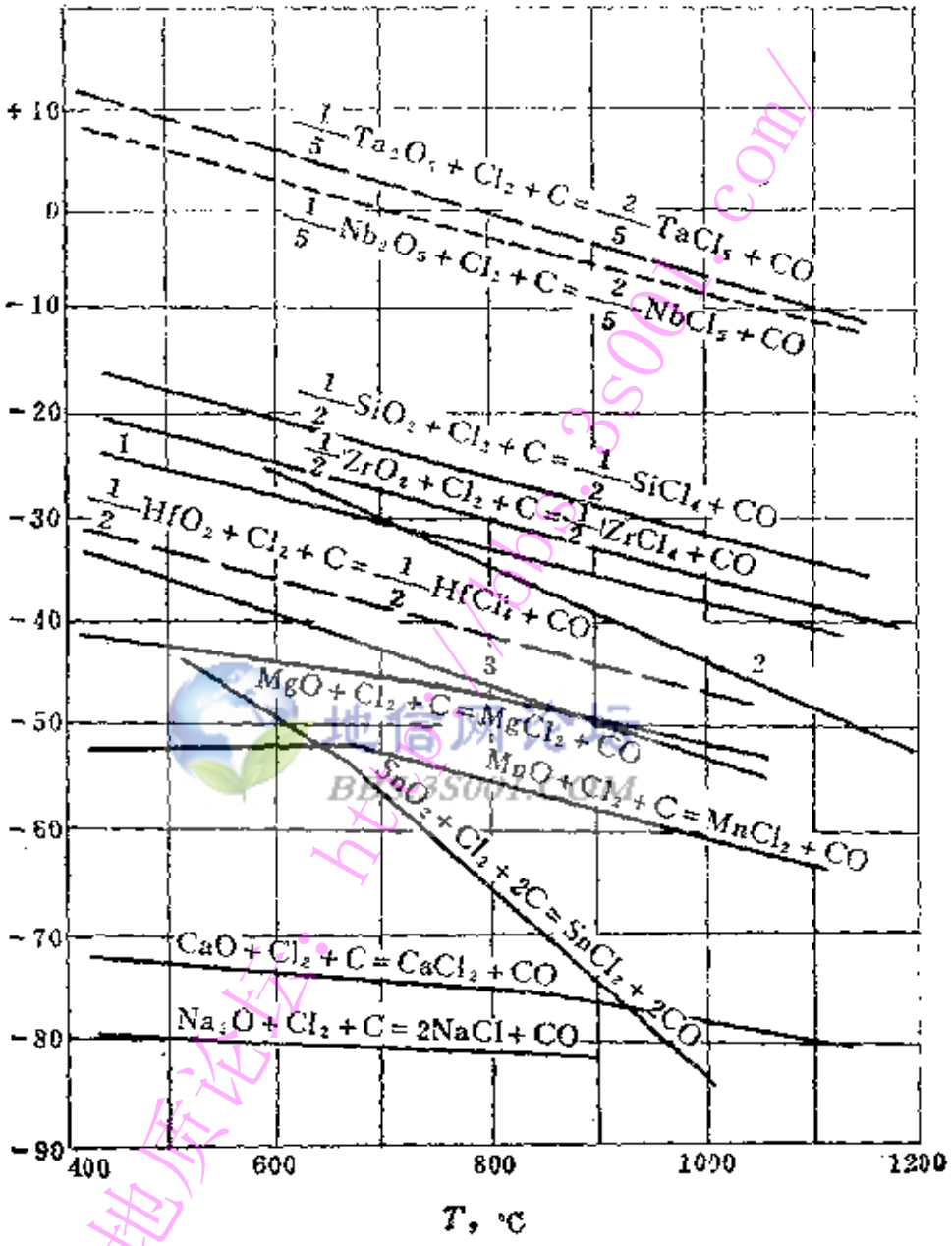


图 2-4 $\frac{1}{n}Me_2O_n + C + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{2}{n}MeCl_n + CO$ 的 ΔZ°-T 图[9]

1—$\frac{1}{2}TiO_2 + Cl_2 + C = \frac{1}{2}TiCl_4 + CO$；

2—$\frac{1}{3}Al_2O_3 + Cl_2 + C = \frac{2}{3}AlCl_3 + CO$；

3—$\frac{1}{3}Fe_2O_3 + Cl_2 + C = \frac{2}{3}FeCl_3 + CO$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

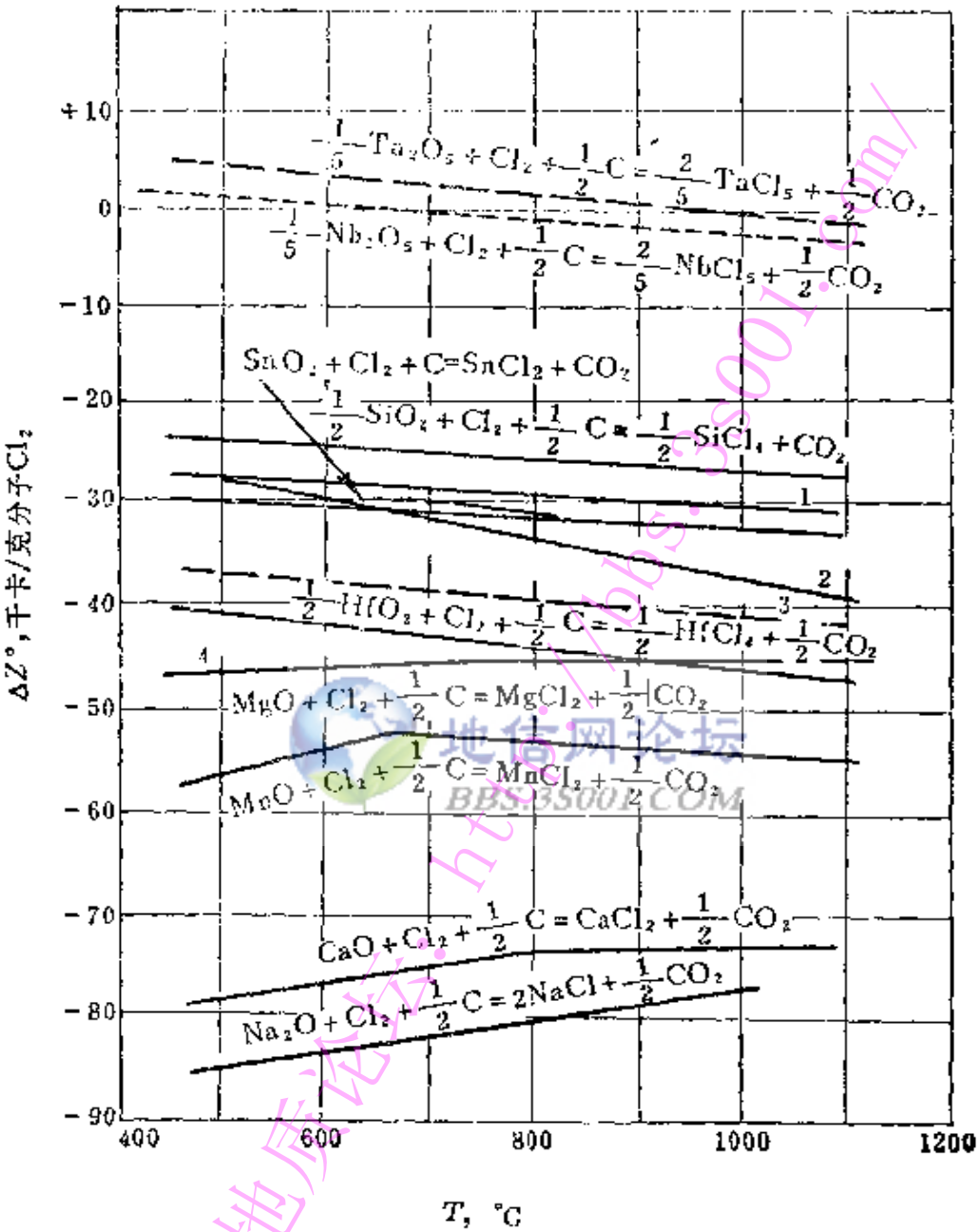


图 2-5 $\frac{1}{n}Me_2O_n+\frac{1}{2}C+Cl_2\rightleftharpoons\frac{2}{n}MeCl_n+\frac{1}{2}CO_2$的$\Delta Z^\circ$-$T$图[9]

1—$\frac{1}{2}ZrO_2+Cl_2+\frac{1}{2}C=\frac{1}{2}ZrCl_4+\frac{1}{2}CO_2$；
2—$\frac{1}{2}TiO_2+Cl_2+\frac{1}{2}C=\frac{1}{2}TiCl_2+\frac{1}{2}CO_2$；
3—$\frac{2}{3}Al_2O_3+Cl_2+\frac{2}{3}C=\frac{2}{3}AlCl_3+\frac{1}{2}CO_2$；
4—$\frac{1}{2}Fe_2O_3+Cl_2+\frac{1}{2}C=\frac{2}{3}FeCl_3+\frac{1}{2}CO_2$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

此反应的标准等压位变化，可按前述的方法求出：

$$\Delta Z_8^0 = \Delta Z_{MeCl_2}^0 + \Delta Z_{H_2O}^0 - \Delta Z_{MeO}^0 - 2\Delta Z_{HCl}^0$$

上式右边第一、三项之和即为ΔZ_1^0，其数值可由图 2-2 查出；在同一图中还有一条 H_2O-HCl 关系线，这条重要的关系线反映了水蒸气和 Cl_2 反应[反应(2-9)]的标准等压位变化随温度变化的情况。反应

$$H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}9)$$

低温时易向生成 Cl_2 的方向进行，600°C 以上或在有硫酸盐作催化剂时 400°C以上便易向生成 HCl 的方向进行。反应的标准等压位变化

$$\Delta Z_9^0 = 2\Delta Z_{HCl}^0 - \Delta Z_{H_2O}^0$$

即为 ΔZ_8^0 计算式右边的二、四项的负值，故

$$\Delta Z_8^0 = \Delta Z_1^0 - \Delta Z_9^0$$

即金属氧化物与 HCl 反应的标准等压位变化，等于金属氧化物与 Cl_2 反应的标准等压位变化减去 H_2O 与 Cl_2 反应的标准等压位变化。所以，用图 2-2 中的数据，就可以对金属氧化物与 HCl 反应的标准等压位变化值作出估算。

由图 2-2 可以看出，H_2O-HCl 线自左至右向下方倾斜，即反应(2-9)的标准等压位变化在高温下负值更大，HCl 更加稳定。这预示着在用 HCl 作氯化剂时，随着温度的升高，其氯化能力将下降。部分氧化物与 HCl 反应的标准等压位变化，如表 2-8 所示。

表 2-8 的数据表明，容易被 Cl_2 氯化的 Ag、Cu、Pb、Zn 等的氧化物，也容易被 HCl 所氯化，而 SiO_2、Al_2O_3、MgO 等在高温下照例是难氯化的，NiO、CoO 和 FeO 只有在低温时氯化有利。

如同氧化物被氯气氯化的反应一样，反应（2-8）也是可逆反应。当此反应自右向左进行时，则称为金属氯化物的水解。反应（2-8）的逆平衡常数常常称为金属氯化物的水解常数。

表 2-8　　氧化物与 HCl 反应的 ΔZ_T^0 值[32]

（卡/2 克分子 HCl）

反　　应	$\Delta Z^0_{500°C}$	$\Delta Z^0_{1000°C}$
$PbO+2HCl \rightleftharpoons PbCl_2+H_2O$	−25700	−18400
$Ag_2O+2HCl \rightleftharpoons 2AgCl+H_2O$	−47800	
$HgO+2HCl \rightleftharpoons HgCl_2+H_2O$	−33400	
$CdO+2HCl \rightleftharpoons CdCl_2+H_2O$	−22800	−16100
$Cu_2O+2HCl \rightleftharpoons Cu_2Cl_2+H_2O$	−16600	−5900
$MnO+2HCl \rightleftharpoons MnCl_2+H_2O$	−13900	−5300
$NiO+2HCl \rightleftharpoons NiCl_2+H_2O$	−10800	+200
$CoO+2HCl \rightleftharpoons CoCl_2+H_2O$		+2000
$ZnO+2HCl \rightleftharpoons ZnCl_2+H_2O$	−10500	−11000
$SnO+2HCl \rightleftharpoons SnCl_2+H_2O$	−10100	−10000
$MgO+2HCl \rightleftharpoons MgCl_2+H_2O$	+2400	+12800
$\frac{1}{3}Cr_2O_3+2HCl \rightleftharpoons \frac{2}{3}CrCl_3+H_2O$	+12700	+25200
$FeO+2HCl \rightleftharpoons FeCl_2+H_2O$	−9200	+1400
$\frac{1}{2}TiO_2+2HCl \rightleftharpoons \frac{1}{2}TiCl_4+H_2O$	+17400	+22500
$\frac{1}{3}Al_2O_3+2HCl \rightleftharpoons \frac{2}{3}AlCl_3+H_2O$		+16000
$\frac{1}{2}SiO_2+2HCl \rightleftharpoons \frac{1}{2}SiCl_4+H_2O$	+22700	+28000

金属氯化物被水分解的难易，可从反应（2-8）的 ΔZ_8^0 判断，ΔZ_8^0 负值愈大生成的氯化物愈难水解，如 AgCl、$PbCl_2$、Cu_2Cl_2 等是比较稳定的，在湿气相中也能存在；而 $ZnCl_2$、$NiCl_2$ 等在湿气相中会有部分被水解；而 $MgCl_2$、$SnCl_2$、$FeCl_3$ 等即使有少量水蒸气也会水解。例如，研究水蒸气分压对 Cu、Zn 氯化挥发效果影响的试验表明，随着水蒸气分压的升高，对 Cu 的挥发效果影响不大，而对 Zn 的影响则比较显著，说明 $ZnCl_2$ 的水解比 Cu_2Cl_2 强（见图 2-6）。水分使 $SnCl_2$ 水解的作用更强，在 700°C 下，若气氛中水分含量为 15%时，$SnCl_2$ 水解率便约达 35%。

在氯化焙烧过程中，为了避免氯化物水解，必须保证焙烧气相中有足够高的 $HCl:H_2O$ 比值。如上例 $SnCl_2$ 的水解，当 $HCl/(HCl+H_2O)$ 的比值在 20%左右时，便能防止 $SnCl_2$ 的水解。为此，应尽可能使焙烧物料干燥，使用含氢量低的燃料以减少气相

中的水分含量；当然也可以考虑用提高 HCl 浓度的办法来实现，但需要消耗较多的氯化剂。

同理，我们可以利用不同氧化物被 HCl 氯化趋势不同（即不同氯化物水解难易不一样），通过控制适当的 $HCl:H_2O$ 比来达到选择氯化的目的。因此，在研究氯化焙烧工艺的气氛条件时，其中水蒸气含量常常是需要加以控制的一个重要因素。

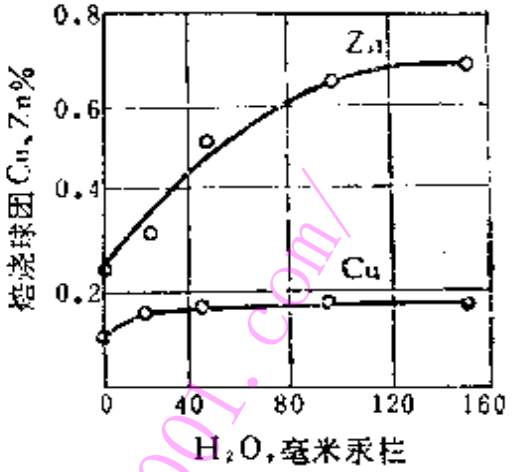


图 2-6 气氛中的水分对氯化效果的影响

试料含(%)：Cu 0.23，Zn 1.51，Fe 65.43，S 2.24；条件：$CaCl_2$ 7%；温度 1100°C；时间 30 分钟

事物总是一分为二的，氯化物的氧化和水解反应也是如此，它一方面会降低氯化效果或消耗氯化剂，但是另一方面，人们也利用它来进行选择氯化焙烧以及使氯化剂再生。后者将在第五章进一步讨论。

与用 Cl_2 氯化的情况相似，在用 HCl 气体作为氯化剂时，还原剂也能够使难氯化的氧化物变得易氯化。以反应

$$SnO_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons SnCl_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}10)$$

为例[101]，其标准等压位变化

$$\Delta Z_T^0 = 74230 + 5.06\,T\log T + 2.22\times10^{-3}T^2 - 54.24\,T \text{ 卡/克分子}$$

当 $T=1000K$ 时，$\Delta Z_T^0 = 37310$ 卡/克分子，反应平衡常数

$$K_P = \frac{P_{SnCl_2}\times P_{H_2O}\times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{HCl}^2} = 7.00\times10^{-9}$$

因为 $P_{H_2O} = P_{SnCl_2}$，因此平衡常数

$$K_P = \left(\frac{P_{SnCl_2}}{P_{HCl}}\right)^2 \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = 7.00\times10^{-9}$$

显然，用 HCl 直接氯化 SnO_2 是比较困难的。但如果在体系中加

入了碳质还原剂，则炉气中存在有下列平衡

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO + O_2 \qquad (2\text{-}11)$$

此反应于 1000K 时，$\Delta Z^0_T = 93220$ 卡/克分子 O_2，而

$$K_P = \left(\frac{CO}{CO_2}\right)^2 \times P_{O_2} = 4.17 \times 10^{-21}$$

因此，只要控制炉气中一定的 CO/CO_2 比值，便可控制炉气中氧的分压，从而在采用较低的 HCl 气体浓度下，可以保证炉气中有足够高的 $SnCl_2$ 蒸气压，1000K 时的计算结果如下：

CO/CO_2	P_{O_2}	HCl%	$SnCl_2$%
3.68×10^{-4}	3.06×10^{-14}	3.5	0.7
0.92×10^{-3}	4.90×10^{-17}	1.1	1.1

可见，随着还原气氛的增强，SnO_2 的氯化效率明显提高。

二、金属硫化物的氯化

1. MeS-Cl_2 系的反应

硫化物被氯气氯化时发生的反应，可用简化通式表示如下：

$$MeS + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2 + \frac{1}{2}S_2 \qquad (2\text{-}12)$$

有关反应的标准等压位变化，可由氯化物的标准生成等压位和硫化物的标准生成等压位（见图 2-7）算出，得到如表 2-9 及图 2-

表 2-9　　硫化物与 Cl_2 反应的 $\Delta Z^0_{Cl_2}$ 值[11]

（卡/克分子 Cl_2）

反　应	$\Delta Z^0_{500°C}$	$\Delta Z^0_{1000°C}$
$Cu_2S + Cl_2 \rightleftharpoons Cu_2Cl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−20500	−13000
$PbS + Cl_2 \rightleftharpoons PbCl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−36500	−35000
$ZnS + Cl_2 \rightleftharpoons ZnCl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−36500	−43500
$Ag_2S + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,AgCl + \frac{1}{2}S_2$	−27750	−24000
$CdS + Cl_2 \rightleftharpoons CdCl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−33800	−30300
$\frac{1}{2}Bi_2S_3 + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3}BiCl_3 + \frac{1}{2}S_2$	−26200	
$FeS + Cl_2 \rightleftharpoons FeCl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−32000	−27300
$\frac{1}{2}Sb_2S_3 + Cl_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3}SbCl_3 + \frac{1}{2}S_2$	−32000	
$MnS + Cl_2 \rightleftharpoons MnCl_2 + \frac{1}{2}S_2$	−44000	−40000

8 所示的结果。

从表 2-9 和图 2-8 的数据可以看出，许多金属硫化物都能比较容易地被氯气所氯化。比较图 2-8 和图 2-2 可以发现，对同一种金属来说，在相同条件下，硫化物通常比氧化物容易氯化。这是因为金属与硫的亲合能不如金属与氧的亲合能大，所以氯从金属中取代硫比取代氧容易。

从反应式可以看出，硫化物与 Cl_2 反应的产物是金属氯化物

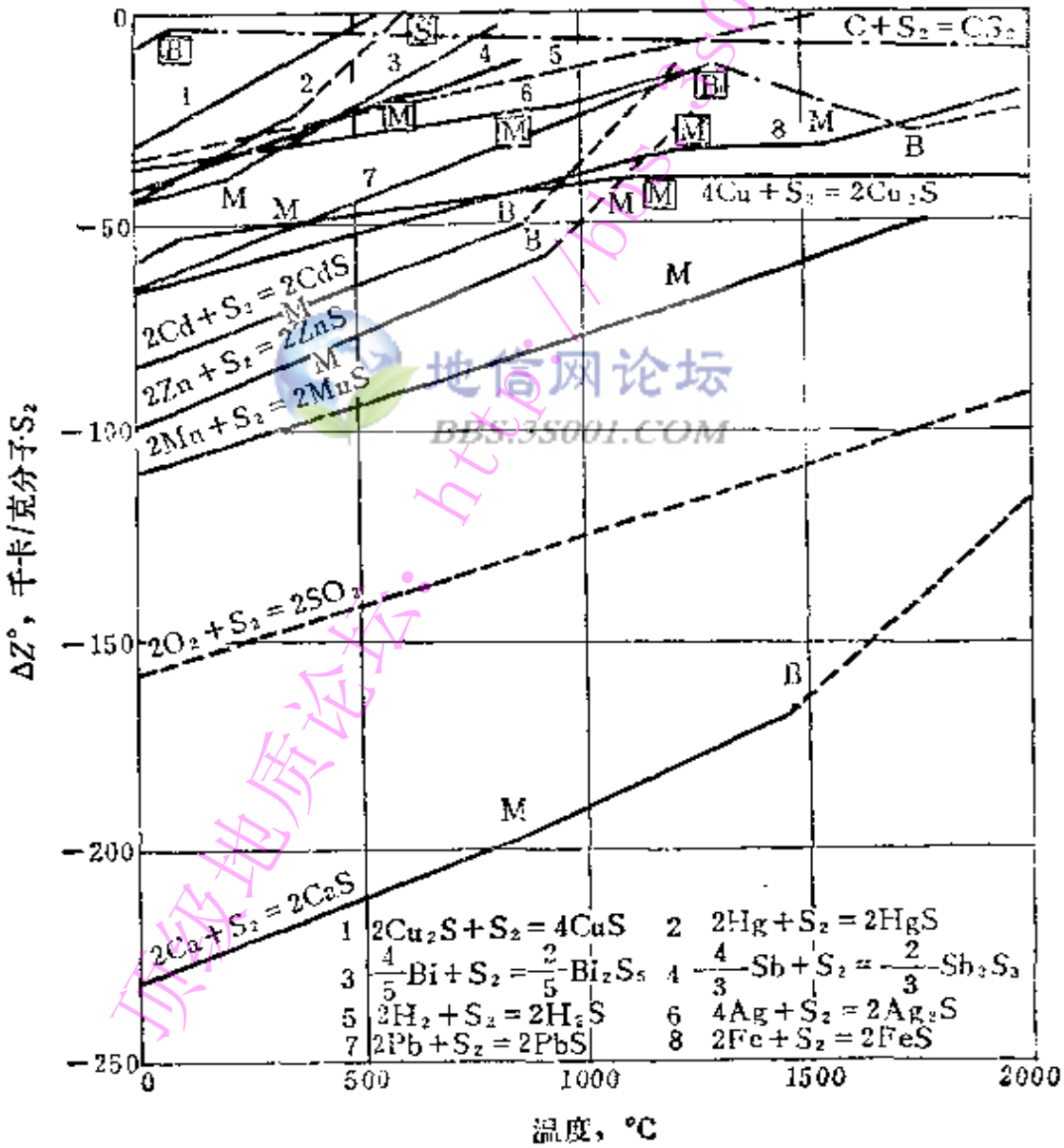


图 2-7　MeS 标准生成等压位变化与温度的关系[1]

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

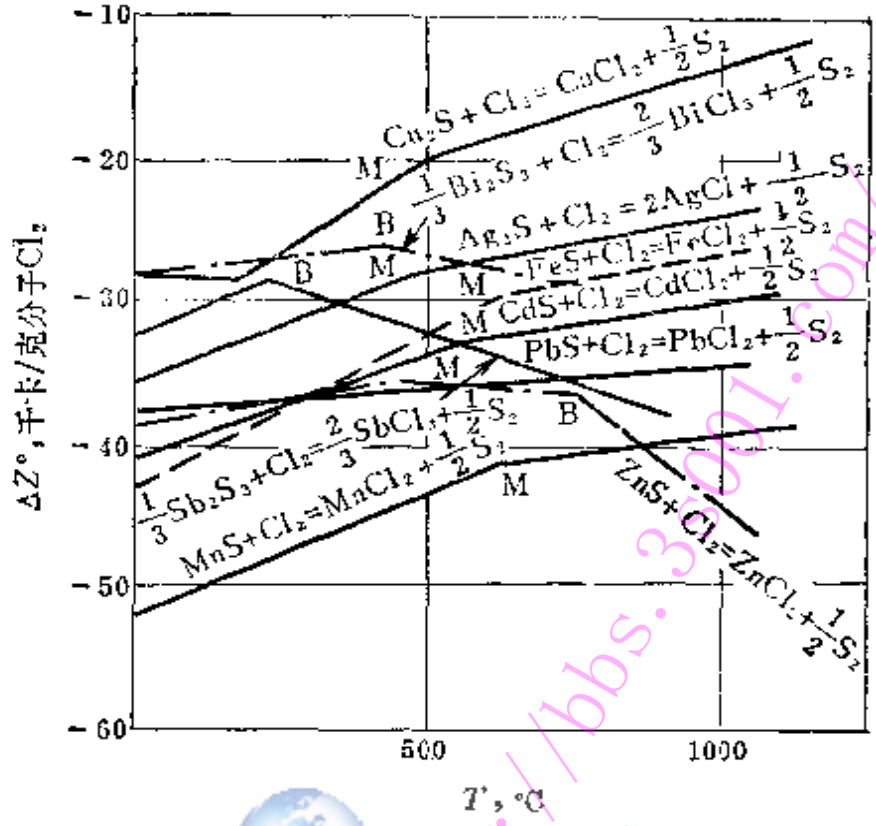


图 2-8　MeS–Cl_2系反应的ΔZ^0–T图[8]

地矿网论坛
BBS.3S001.COM

和元素硫。固然，硫可能与氯发生反应，但是，硫的氯化物是不稳定的，在一般的焙烧温度下，它们均会分解，最终产品仍为元素硫（详见第一章第一节）。硫以元素硫的形态回收，对于储存和运输以及防止SO_2对大气污染都是非常有利的。因此，用氯气焙烧硫化矿，是处理重金属硫化精矿的有一定优越性的火治方案之一。

2．MeS–HCl系的反应

硫化物与氯化氢的反应可以表示为：

$$MeS + 2\,HCl \rightleftharpoons MeCl_2 + H_2S \qquad (2\text{-}13)$$

产物是金属氯化物和硫化氢。

某些硫化物与HCl反应的标准等压位变化，如表2-10所示。

由表2-10的数据可以看出，许多硫化物用HCl氯化的ΔZ^0为正值，特别是在高温下。这说明硫化物用HCl氯化常常是无

表 2-10　　硫化物与 HCl 反应的 ΔZ^0_{T} 值[11]

(卡/2 克分子 HCl)

反　　应	$\Delta Z^0_{500°C}$	$\Delta Z^0_{1000°C}$
$\frac{1}{3}Bi_2S_3 + 2\,HCl \rightleftharpoons \frac{2}{3}BiCl_3 + H_2S$	+9300	
$Cu_2S + 2\,HCl \rightleftharpoons Cu_2Cl_2 + H_2S$	+14000	+29000
$\frac{1}{3}Sb_2S_3 + 2\,HCl \rightleftharpoons \frac{2}{3}SbCl_3 + H_2S$	+1500	
$Ag_2S + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,AgCl + H_2S$	+6750	+18000
$ZnS + 2\,HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + H_2S$	−2000	−1500
$PbS + 2\,HCl \rightleftharpoons PbCl_2 + H_2S$	−2000	−7000
$CdS + 2\,HCl \rightleftharpoons CdCl_2 + H_2S$	+700	+11700
$FeS + 2\,HCl \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2S$	+2500	+19700
$MnS + 2\,HCl \rightleftharpoons MnCl_2 + H_2S$	−10000	+2000

效的。比较表 2-9 和表 2-10 的数据可见，同一种硫化物与 Cl_2 反应的标准等压位变化比与 HCl 反应的标准等压位变化负得多，说明 Cl_2 比 HCl 更容易使硫化物氯化。这是因为 H_2S 是一种不稳定的化合物，其标准生成等压位远比 2 HCl 为小。由此可见，对大多数硫化物来说，最好是用 Cl_2 作氯化剂。但是必须指出，HCl 不适用于作硫化物的氯化剂只是指氯化焙烧而言，在湿法冶金中 HCl 溶液却是硫化物的良好溶剂。

三、复杂金属化合物的氯化

许多矿物原料中，往往含有一些复杂化合物，诸如硅酸盐、铁酸盐、铝酸盐、铝硅酸盐等等。但迄今为止，对复杂化合物-氯系的反应，还没有进行过系统的热力学研究，以下仅就所掌握到的一些零星的试验资料及热力学数据，作一粗略的讨论。

实验证明，复杂化合物在焙烧过程中都比简单氧化物难氯化。例如，对于钴的不同矿物形态在氯气流中的氯化表明，当 Cl_2 量为理论量的 2 倍，焙烧时间 1 小时，在 200～700°C 温度范围内，其氯化难易的次序是 $CoFe_2O_4$、$CoSiO_4$、CoO、CoS，结果如图 2-9 所示，说明铁酸盐和硅酸盐的氯化比较难。黄铁矿烧渣经氯化焙烧后的球团矿中残铜的物相分析结果（见表 2-11）也说

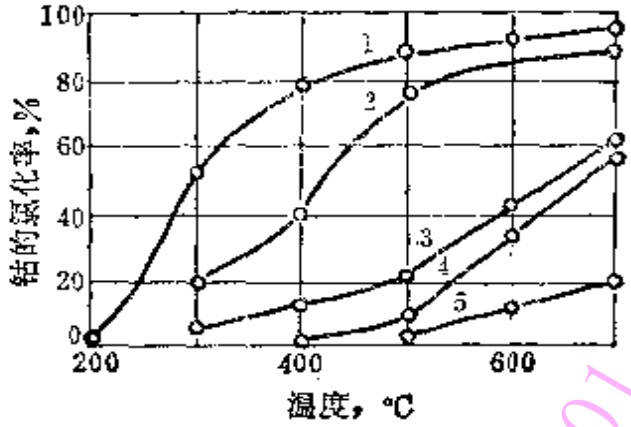


图 2-9 钴化合物的氯化率[2]

1—CoS；2—CoO；3—Co；4—$2CoO \cdot SiO_2$；5—$CoFe_2O_4$

表 2-11 焙烧矿残铜的矿物形态

焙烧温度 °C	焙烧矿残铜 %	分布率，%			
		硫酸盐	氧化物	硫化物	铁酸盐
1100	0.08	0	13.8	10.0	76.2
1170	0.05	0	7.2	7.2	85.6
1250	0.03	0	6.9	6.9	86.2

地信网论坛 BBS.3S001.COM

明，铁酸盐确是比氧化物或硫化物较难氯化的。

但是，一般来说，随着温度的升高，复杂化合物的稳定性降低，在高温氯化焙烧的条件下，许多复杂化合物终究会被氯化。以下分别就硅酸盐和铁酸盐的稳定性以及它们氯化的热力学问题，作进一步的讨论。

硅酸盐与Cl_2的反应可以表示为：

$$Me_2SiO_4 + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2 + SiO_2 + O_2 \qquad (2\text{-}14)$$

有人研究了Zn_2SiO_4在Cl_2-N_2气流中于750～850°C下氯化反应的平衡[12]，求得反应

$$Zn_2SiO_4 + Cl_2 \rightleftharpoons ZnCl_2 + SiO_2 + O_2 \qquad (2\text{-}15)$$

的平衡常数为：$\log K_P = -20415/T + 20.933$

实验发现，Zn_2SiO_4中ZnO的活度随着温度的升高而增大，当温

度高于 950℃时，活度接近于 1，说明硅酸锌已接近完全离解，这时在热力学上与 ZnO 的氯化相差不大。

用电化学方法在 675～1000℃ 的温度范围内测定由相应氧化物生成 Fe_2SiO_4、Co_2SiO_4和 Ni_2SiO_4的反应等压位变化，其结果如下[13]：

$$\Delta Z^0_{Fe_2SiO_4} = -10500 \pm 80 + (4.853 \pm 0.074)T \text{ 卡/克分子}$$

$$\Delta Z^0_{Co_2SiO_4} = -7270 \pm 40 + (3.062 \pm 0.040)T \text{ 卡/克分子}$$

$$\Delta Z^0_{Ni_2SiO_4} = -5270 \pm 100 + (2.927 \pm 0.093)T \text{ 卡/克分子}$$

在上述温度范围内求得的 FeO、CoO 和 NiO 在相应的硅酸盐中的活度，示于图 2-10，用公式表示则为：

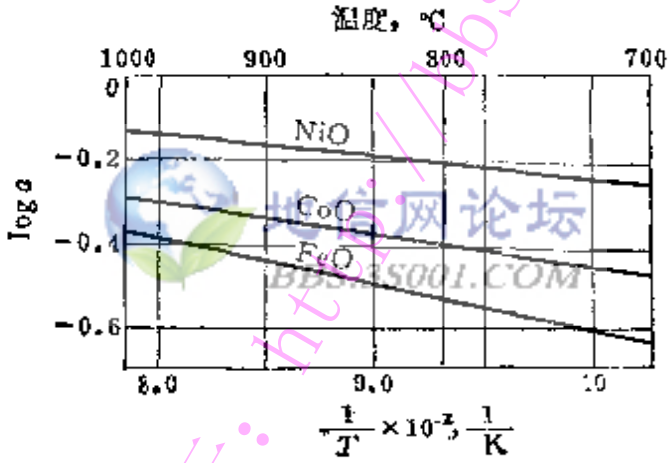


图 2-10　$\log a$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系[18]

$$\log a_{FeO} = (-1148 \pm 9)/T + 0.530 \pm 0.081$$

$$\log a_{CoO} = (-795 \pm 4)/T + 0.335 \pm 0.004$$

$$\log a_{NiO} = (-576 \pm 4)/T + 0.320 \pm 0.010$$

从上述硅酸盐的生成等压位变化和 FeO、CoO 和 NiO 在相应硅酸盐中的活度来看，在 1000℃左右 Fe_2SiO_4、Co_2SiO_4 和 Ni_2SiO_4 都不是十分稳定的化合物，Ni_2SiO_4尤为不稳定。

至于铁酸盐，也有人在 715～833℃温度范围内测定过反应

$$NiO + Fe_2O_3 = NiO \cdot Fe_2O_3 \qquad (2\text{-}16)$$

的等压位变化为[14]

$$\Delta Z^0_{16} = -5060 + 3.5\,T \text{ 卡/克分子}$$

由此计算得 1180℃时$\Delta Z^0_{16}=0$，说明当温度高于 1180℃时 $NiO\cdot Fe_2O_3$不稳定。与硅酸镍相比，铁酸镍的稳定性还要差些。

有人计算了反应

$$NiFe_2O_4 + 4\,Cl_2 = NiCl_{2(气)} + 2\,FeCl_{3(气)} + 2\,O_2 \qquad (2\text{-}17)$$

的等压位变化为 $\Delta Z^0_{17} = 111210 - 85.16\,T$ 卡

但若考虑反应(2-17)分两步进行[115]，先是 NiO 的氯化然后才是 Fe_2O_3的氯化，而反应

$$Fe_2O_3 + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,FeCl_3 + \frac{3}{2}O_2 \qquad (2\text{-}18)$$

$$\Delta Z^0_{18} = 65210 - 47.95\,T$$

则 $NiFe_2O_4$ 按下式氯化，在 1000℃ 下的 ΔZ^0 为小的负值，说明 $NiFe_2O_4$可被氯化。

$$NiFe_2O_4 + Cl_2 \rightleftharpoons NiCl_2 + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}19)$$

对于 $CoFe_2O_4$的生成等压位，可由下式[116]

$$CoSO_4 + Fe_2O_3 = CoFe_2O_4 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}20)$$

700℃时 $\log K = -2.075$

及其他有关数据计算得到。$CoFe_2O_4$的生成等压位与 $NiFe_2O_4$ 相差不多，说明 $CoFe_2O_4$也不算很稳定的化合物。

从反应(2-20)的平衡常数值可以看出，SO_2的存在使 $CoFe_2O_4$ 变得不稳定，因而有利于氯化。实验证明，SO_2的存在使 $CuFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$的氯化率增高。实际上，在有还原剂或气相缺氧的条件下，均有利于复杂金属化合物的氯化。

四、氯化反应平衡的实验测定

由于缺少有关热力学数据，或者有些热力学数据欠精确，用于计算反应的标准等压位变化或平衡常数常常产生很大的误差。这给准确判断反应产物的多少带来一定的困难。所以人们对氯化反应的平衡进行了一些直接的测定，以期更准确地判断反应进行的趋势和限度。

BBS.3S001.COM

大多数矿物都或多或少地与铁的氧化物伴生，因此 Fe_2O_3 与 Cl_2 反应的平衡，是人们所重视的问题。

在沸腾床内研究 Fe_2O_3-Cl_2 系反应在 750～1100°C 温度范围内的平衡，结果列于表 2-12。

表 2-12　　$Fe_xO_x+Cl_2$ 反应的平衡组成(%)[17]

温度，°C	$FeCl_3$	Fe_2Cl_6	O_2	Cl_2
750	4.113	0.184	3.361	92.441
800	6.27	0.198	4.968	88.584
850	9.424	0.213	7.243	83.120
900	12.859	0.234	9.994	76.913
950	16.697	0.192	12.561	70.550
1000	20.290	0.195	15.507	64.008
1050	23.847	0.164	18.132	57.857
1100	27.373	0.146	20.741	51.740

地信网论坛 http://bbs.3s001.com/

同时得出下列反应的标准等压位变化为：

$$2\,Fe_2O_3+6\,Cl_2 \rightleftharpoons 4\,FeCl_3+3\,O_2 \qquad (2\text{-}21)$$

$$\Delta Z^0_{21}=133360-86.01\,T$$

$$2\,Fe_2O_3+6\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,Fe_2Cl_6+3\,O_2 \qquad (2\text{-}22)$$

$$\Delta Z^0_{22}=68180-22.91\,T$$

有人在 750～900°C温度范围内用气体载流法测定反应

$$Fe_2O_3+3\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,FeCl_3+3/2\,O_2 \qquad (2\text{-}23)$$

的平衡[18]，得到

$$\log K_P=-\frac{14290}{T}+9.381$$

由上述结果看出，用 Cl_2 氯化 Fe_2O_3 时，实际测定的气相组成中，Cl_2 的平衡浓度虽然比热力学计算值要低些，但仍然要求较高的 Cl_2 浓度才能够使 Fe_2O_3 氯化。

用循环法研究 CuO 与 Cl_2 反应的平衡[19]，在 300～450°C 范围内，反应分两阶段进行：

$$2\,CuO_{(固)}+Cl_2\rightleftharpoons Cu_2OCl_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}24)$$

$$\log K_P=\frac{3061}{T}-2.228$$

$$\Delta Z^0_{24}=-14007+10.20\,T$$

$$Cu_2OCl_2+Cl_2\rightleftharpoons 2\,CuCl_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}25)$$

$$\log K_P=\frac{2370}{T}-1.90$$

$$\Delta Z^0_{25}=-10845+8.69\,T$$

用流动法测定反应

$$2\,CuO+Cl_2\rightleftharpoons 2\,CuCl+O_2 \qquad (2\text{-}26)$$

在 488～529°C之间的平衡[20]，结果为

$$\log K_P=-\frac{2738.9}{T}+5.3601$$

ZnO 与 Cl_2 在 800～1100°C 温度范围内反应的平衡，用流动法测定的结果[21]如下：

$$ZnO+Cl_2\rightleftharpoons ZnCl_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}27)$$

$$\Delta Z^0_{27}=21890-28.00\,T$$

上述结果在 800～1000°C范围内，准确度为±1 千卡。

对于反应

$$NiO+Cl_2\rightleftharpoons NiCl_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}28)$$

的平衡，在 393～655°C范围内用循环法研究的结果为[22]：

$$\log K_P=\frac{2720}{T}-2.312$$

$$\Delta Z^0_{28}=-12447+10.58\,T$$

误差估计为±300 卡；而在 1050～1250°C 温度下研究的结果如下[17]：

$$\Delta Z^0_{28}=23580-19.4\,T\pm 200\text{ 卡/克分子}$$

上述 NiO-Cl_2 系的平衡研究结果，与前述的热力学计算结

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

果，在低温时颇有差异，即平衡研究结果所得氯氧比高于热力学计算结果，但在高温时基本上一致。

在 1050～1250°C 范围内，对 CoO 与 Cl_2 反应的平衡研究得到[17]，

$$CoO + Cl_2 \rightleftharpoons CoCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}29)$$

$$\Delta Z^0_{29} = 13090 - 12.2\,T \pm 450 \text{ 卡/克分子}$$

在 400～650°C 温度范围内，用循环法研究了下列反应的平衡[23]：

$$Co_3O_4 + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons 3\,CoCl_{2(固)} + 2\,O_2 \qquad (2\text{-}30)$$

$$\log K_P = \frac{404}{T} - 0.304$$

$$\Delta Z^0_{30} = -1850 + 1.39\,T$$

用气体载流法研究 SnO_2 在 750～1050°C之间与 Cl_2 反应平衡的结果如表 2-13 所示[18]。

表 2-13　　反应 $SnO_2 + 2\,Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_4 + O_2$ 的平衡常数

温　　度，　　°C	平衡常数平均值，K_p
750	0.81×10^{-2}
800	0.461×10^{-1}
850	19.41×10^{-1}

用公式表示则为：

$$\log K_P = -\frac{12304}{T} + 9.175$$

SnO_2-Cl_2 系的平衡数值说明，在 1000°C左右，SnO_2 比 Fe_2O_3 稍易氯化；用 Cl_2 直接氯化 SnO_2 和 Fe_2O_3，从热力学上来说，其选择性有限。

五、固体氯化剂的氯化作用

在处理重有色金属及贵金属矿物原料的氯化焙烧工艺中，常

地信网论坛
bbs.3s001.com
高级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

常使用固体氯化剂。可供使用的固体氯化剂有 NaCl、$CaCl_2$、$FeCl_3$、NH_4Cl、$MgCl_2$ 等，但一般工业上常用的是 NaCl 和 $CaCl_2$。下面着重研究这两种氯化剂的氯化作用。

固体氯化剂与物料中的组分发生作用，可能有三种途径：即氯化剂受热离解析出 Cl_2 参加氯化反应；氯化剂直接和物料组分发生交互反应；氯化剂在其他组分的作用下分解析出 Cl_2 或 HCl 参与氯化反应。

从图 1-1 可以看出，NaCl 与 $CaCl_2$ 都是相当稳定的氯化物，在一般焙烧温度下，使它们热离解几乎是不可能的。实验也查明，NaCl 在 N_2 气流中即使加热到 1000°C，仍十分稳定，没有发生离解；$CaCl_2$ 在 N_2 和 Ar 气流中的试验也表明，加热是不能使 $CaCl_2$ 离解的。因此，固体氯化剂受热离解析出 Cl_2 参与氯化反应的途径，实际上可以排除。下面仅对其它两种途径进行讨论。

1．固体氯化剂与矿物组分的交互反应

固体氯化剂与物料组分的交互反应，以 ZnO 的氯化为例，进行热力学分析。NaCl 及 $CaCl_2$ 与 ZnO 的交互反应可以表示为：

$$2\,NaCl + ZnO \rightleftharpoons Na_2O + ZnCl_2 \qquad (2\text{-}31)$$

$$CaCl_2 + ZnO \rightleftharpoons CaO + ZnCl_2 \qquad (2\text{-}32)$$

上列两反应在 500°C 和 1000°C 下的 ΔZ^0，对反应（2-31）来说分别为 +116.7 和 +72.0 千卡/克分子；反应（2-32）分别为 +62.1 和 +10.4 千卡/克分子。计算结果表明，ZnO 被 NaCl 或 $CaCl_2$ 直接氯化是比较困难的。对 CuO 和 PbO 与 NaCl、$CaCl_2$ 进行的交互反应也可以得到类似的结果。

不容置疑，在高温条件下，固体氯化剂直接与物料中的组分发生交互反应的可能性是存在的。例如，将纯的 Cu、Pb、Zn 的氧化物按 $MeO:CaCl_2$ 的分子比为 1:1.25 混合，在热天平中惰性气氛下进行热重分析的结果指出，Cu、Pb、Zn 的氧化物和 $CaCl_2$ 可以直接发生氯化反应，只是在 800～900°C 的高温下，反应仍

相当慢，特别是与 CuO 和 ZnO 的反应。同样，含 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3 的黄铁矿烧渣与 $CaCl_2$ 混合后在 N_2 气流中焙烧的试验表明，Cu、Pb、Zn 等的氧化物也能被氯化，不过只有在 $CaCl_2$ 熔点以上的温度下，反应才显著进行。这些试验结果，也可以从热力学得到解释。因为提高温度，氯化物的挥发加剧，有可能使产生的氯化物活度降低，从而破坏体系的平衡，使反应得以继续。同样，在较高温度下，$CaCl_2$ 分解产生的 CaO 与物料中的 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 等反应形成复杂化合物以及 CaO 溶解于熔融 $CaCl_2$ 中的可能性均会增大，其结果均会降低 CaO 的活度，从而使反应得以进行。

然而，由于交互反应是在接触不良的固相之间进行，反应速度会大大地受到限制，因此固体氯化剂与组分交互反应终究不是固体氯化剂氯化作用的主要途径，尤其在中温氯化焙烧的条件下，更是如此。

2．固体氯化剂的分解

综上所述，固体氯化剂的氯化作用，无疑主要是通过其它组分尤其是气体组分的作用，使之分解出 Cl_2 和 HCl 来实现的。以下分别对 NaCl 和 $CaCl_2$ 的分解问题作一概略的讨论。

(1) 关于 NaCl 的分解　氯化焙烧的气相中，一般存在有氧、水蒸气以及物料中的硫在焙烧过程中生成的 SO_2 等。但实验证明，在干燥的空气或氧气流中，在 1000°C下加热 2 小时，NaCl 的分解量都很少（约1%），这表明以下反应

$$2\ NaCl + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons Na_2O + Cl_2 \qquad (2\text{-}33)$$

难于进行。反应在 1000°C时的标准等压位变化计算结果为

$$\Delta Z^0_{31} = +88.6 \text{ 千卡/克分子}$$

也说明该反应很难向生成 Cl_2 的方向进行。

水蒸气的作用显然也不会比 O_2 强，因为反应

$$2\ NaCl + H_2O \rightleftharpoons Na_2O + 2\ HCl \qquad (2\text{-}34)$$

在 1000°C时的标准等压位变化

$$\Delta Z^{0}_{34} = +89.7 \text{ 千卡/克分子}$$

NaCl 在空气-SO_2 混合气体中的分解试验表明，NaCl 的分解却显著增加。当 SO_2 含量为 2%时，在 700°C 和 800°C 下经 1 小时后 NaCl 的分解率分别为 4.25%和 12.8%；而 SO_2 含量增加到 10%时，NaCl 的分解率分别增加到 6.8% 和 17.1%。可见，SO_2 可以促进 NaCl 的分解。

SO_2 在有 O_2 存在下与 NaCl 发生的反应为：

$$2\,NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2 \qquad (2\text{-}35)$$

或

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 \qquad (2\text{-}36)$$

$$2\,NaCl + 2\,SO_3 = Na_2SO_4 + Cl_2 + SO_2 \qquad (2\text{-}37)$$

上列三个反应的等压位变化与温度的关系，分别如图 2-11 的 1、4、5 线所示[24]。

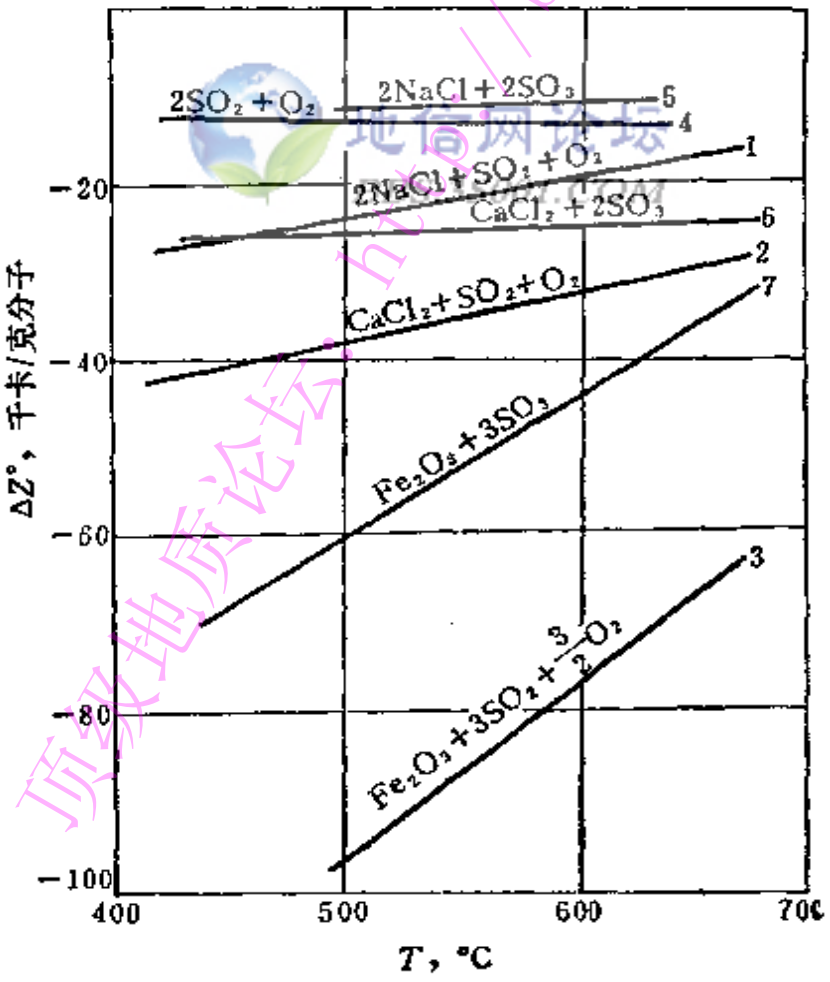


图 2-11　氯化剂分解反应的 ΔZ^0-T 图[24]

顶级地质论坛 http://bbs.ss001.com/

由图 2-11 可以看到，SO_2 和 SO_3 气体的作用，使 NaCl 分解的反应趋势大大提高，分解温度也显著降低了。这是因为反应(2-35)及(2-37)生成的 Na_2SO_4，比反应(2-33)生成的 Na_2O 对 Cl_2 具有较高的化学稳定性，从而使该反应向着有利于析出 Cl_2 的方向进行。

SO_2 与 O_2 作用转化为 SO_3 的反应要有催化剂存在才能进行，矿物原料中常见的 Fe_2O_3 就是一种催化剂。对 NaCl 分解反应的研究认为，它的分解首先是在表面吸附了 SO_3，形成一种中间产物——氯化硫酸盐(NaSOCl)，随着温度的升高，NaSOCl 最终分解成 Na_2SO_4 并析出 Cl_2[25]。因而 NaCl 被 SO_2-O_2 分解的反应是一个典型的催化吸附反应。实验表明，SO_2/O_2 的克分子比值为 20/80 时，NaCl 分解速度最快。这是由气体在固体表面上吸附的规律性所决定的，沸点高的气体比沸点低的气体容易被吸附。SO_2 的沸点(−10°C)比 O_2(−183°C)高，所以较容易吸附在 NaCl 表面上，O_2 则较难。要吸附足够的 O_2，就要求气相中含有较高的 O_2。如果 SO_2/O_2 的克分子比小于或大于 1/4，就会因为在 NaCl 表面上出现 SO_2 或 O_2 的不足而引起反应速度降低。

实验还查明，物料中 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3 等酸性或两性氧化物对 NaCl 的分解也有所促进，尤其是在高温下。

综上所述可以得出结论：在氧化气氛条件下进行的氯化焙烧过程中，NaCl 的分解主要是氧化分解，但必须借助于其它组分的帮助，否则分解很难进行。在温度较低(例如中温氯化焙烧)的条件下，促进 NaCl 分解的最有效组分是炉气中的 SO_2。因而，对于以 NaCl 作为氯化剂的中温氯化焙烧工艺，几乎无例外地要求焙烧的原料含有足够数量的硫，若含硫不足，则以黄铁矿形态加入，因为黄铁矿是硫的最廉价的来源。中温氯化焙烧的这一工艺特点，使人们常称之为氯化-硫酸化焙烧。因为当炉料含硫较高时，炉料中的组分部分地发生硫酸化反应而形成硫酸盐。在高温条件下进行的氯化焙烧过程中，NaCl 可借助于 SiO_2、Al_2O_3 等

脉石组分来促进它的分解而无需加入硫。

基于反应（2-9）的存在，NaCl 分解出的 Cl_2 可以和水蒸气反应而形成 HCl。若氯化过程是在中性或还原性气氛中进行，则 NaCl 的分解主要是靠水蒸气进行高温水解。当然，高温水解反应的进行仍然需要其它组分（例如 SiO_2）的促进。有关 NaCl 的高温水解反应，将在第三章叙述离析法时研究。

（2）关于 $CaCl_2$ 的分解　$CaCl_2$ 与气相中 O_2 及 H_2O 在高温条件下发生的反应为：

$$CaCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CaO + Cl_2 \qquad (2\text{-}38)$$

$$CaCl_2 + H_2O \rightleftharpoons CaO + 2\,HCl \qquad (2\text{-}39)$$

反应的标准等压位变化在 1000°C时分别为

$$\Delta Z^0_{38} = 27.0 \text{ 千卡/克分子}$$

与

$$\Delta Z^0_{39} = 20.0 \text{ 千卡/克分子}$$

可见，与 NaCl 相似，$CaCl_2$ 的氯化分解或水解反应若无其它组分的促进，是比较难进行的。气相中的 SO_2 同样会促进 $CaCl_2$ 的分解，即

$$CaCl_2 + SO_2 + O_2 = CaSO_4 + Cl_2 \qquad (2\text{-}40)$$

$$CaCl_2 + 2\,SO_3 = CaSO_4 + SO_2 + Cl_2 \qquad (2\text{-}41)$$

上述反应等压位变化比反应（2-38）大大降低，分别如图 2-11 中的 2 线与 6 线所表示。

但是，由于 $CaCl_2$ 主要是作为高温氯化焙烧的氯化剂，$CaCl_2$ 在低温过早分解对焙烧工艺是不利的。因为高温氯化焙烧与中温氯化焙烧不同，目的是使产生的金属氯化物挥发出来，若 $CaCl_2$ 低温时便分解，虽然此时析出的氯可以起氯化作用，但由于温度不高，产生的氯化物不能挥发。当氯化物随同未分解的氯化剂一起进入到炉内高温区时，因为 $CaCl_2$ 过早大量分解而此时显得不足，很难避免原来已生成的氯化物由于 Cl_2 浓度不够而重新分解，因而影响氯化挥发的效果。此外，按反应（2-40）、（2-41）生成的 $CaSO_4$ 是十分稳定的化合物，不容易在一般的氯化焙烧温度下

分解。虽然有试验表明，在有 SiO_2 和 Fe_2O_3 存在下可以降低 $CaSO_4$ 的分解温度，但要分解得完全仍需 1200℃的高温。这样高的温度对于一些熔点较低的原料不能适应，必然会影响脱硫效果，这对于焙烧矿的进一步利用（例如黄铁矿烧渣球团矿用于炼铁）是不利的。由此看来，原料中的硫虽然有利于 $CaSO_4$ 分解，但实际上对高温氯化焙烧工艺却是有害的。

基于以上的分析，在高温氯化焙烧过程中，既然不能指望硫对 $CaCl_2$ 分解的促进作用，那末，$CaCl_2$ 的分解只能借助于 SiO_2、Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等组分来促进了。

实践证明，SiO_2 与 CaO 可在高温下发生如下反应：

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3 \qquad (2\text{-}42)$$

此反应在 25～1200℃温度范围内的标准等压位变化可用以下简化公式计算[26]，即

$$\Delta Z^0_{42} = -21300 + 0.12\,T \text{ 卡/克分子}$$

1000℃时，$\Delta Z^0_{42} = -21.20$ 千卡/克分子。在此反应的促进下，$CaCl_2$ 的分解将按如下反应进行，即

$$CaCl_2 + SiO_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaSiO_3 + Cl_2 \qquad (2\text{-}43)$$

$$CaCl_2 + SiO_2 + H_2O = CaSiO_3 + 2\,HCl \qquad (2\text{-}44)$$

而这两个反应的标准等压位变化，在 1000℃下分别为

$$\Delta Z^0_{43} = \Delta Z^0_{38} + \Delta Z^0_{42} = 27.0 - 21.2 = 5.8 \text{ 千卡/克分子}$$

$$\Delta Z^0_{44} = \Delta Z^0_{39} + \Delta Z^0_{42} = 20.0 - 21.2 = -1.2 \text{ 千卡/克分子}$$

可见，在有 SiO_2 存在下，$CaCl_2$ 可以被水蒸气所分解，产生 HCl；O_2 使 $CaCl_2$ 分解的趋势也大大加强。由于焙烧过程中炉料含水，以及含 H_2 燃料燃烧的结果，气相中总难免有水蒸气存在，而且有时高达 10%以上，所以，$CaCl_2$ 分解的主要产物往往是 HCl。这已被大量的实验结果所证实。

必须指出，对于 $CaCl_2$ 的分解来说，SiO_2 只是起着一种促进剂的作用，如前所述，当反应体系内没有 O_2 或 H_2O 存在时，SiO_2 很难使 $CaCl_2$ 分解。因此，使 $CaCl_2$ 分解起主要作用的仍然是 H_2O

或 O_2。

Fe_2O_3 和 Al_2O_3 也具有类似的作用，但由于 Fe_2O_3、Al_2O_3 的酸性较 SiO_2 为弱，故它们对 $CaCl_2$ 的分解所起的作用不如 SiO_2 强。

综上所述，氯化焙烧过程中，固体氯化剂的氯化作用，主要是通过化学分解产生 Cl_2 与 HCl 来实现的。因而，前面讨论的 Cl_2、HCl 与物料组分发生的反应的热力学规律，在使用固体氯化剂的场合下，仍然具有指导意义。

第三节　氯化焙烧的动力学

一、氯化反应速度及影响因素

在工业生产实践中，提高反应速度对于提高生产率来说，显然具有十分重要的意义，因而引起人们的普遍重视。

氯化焙烧的反应，主要是固态物料和气体氯化剂之间发生的多相反应。反应过程可以认为由以下几个阶段组成：（1）气体氯化剂通过围绕固体的气膜层扩散到固体外表面，即外扩散；（2）气体氯化剂经过氯化物覆盖层的孔隙扩散到未反应的物料表面，即内扩散；（3）气体氯化剂被氧化物或硫化物吸附并发生化学反应；（4）反应产物从反应界面解吸；（5）反应产物离开界面，即氯化物的挥发；（6）挥发的氯化物向气相中扩散。

氯化反应速度或则受扩散环节（包括上述 1、2、6 阶段）控制（即速度最慢），或则受吸附-化学反应环节（包括 3、4、5 阶段）控制。要提高反应速度必须创造条件，使最慢的反应环节加速，而不同的条件对不同环节的影响又是不相同的。以下仅就影响氯化反应速度的主要因素加以讨论。

1．温度的影响

用 Cl_2 氯化 CuO、NiO、Co_3O_4，测定温度对氯化反应速度的影响，所得结果如表 2-14 所示[1]。结果表明，在一定温度范围内，随着温度的升高氯化速度显著提高。

将表 2-14 中的数据变为氯化速度的对数与绝对温度的倒数

表 2-14　温度对 CuO、NiO、Co_3O_4 氯化速度的影响

温度 ℃	1 小时内金属氯化率，%		
	Cu	Ni	Co
300	26.92	2.80	—
400	73.08	8.25	—
500	92.52	36.80	2.70
600	97.00	74.40	45.50
700	100.00	82.50	59.50

作图，得到如图 2-12 所示的结果。由图可见，试验数据连成一条折线，折线的拐点即相当于氯化过程由动力学区（a、a′、a″线段）过渡到扩散区的转变点。各区的活化能可由相应线段的斜率求出。CuO、NiO 和 Co_3O_4 在动力学区的活化能分别为 7.40、11.60

地信网论坛 BBS.3S001.COM

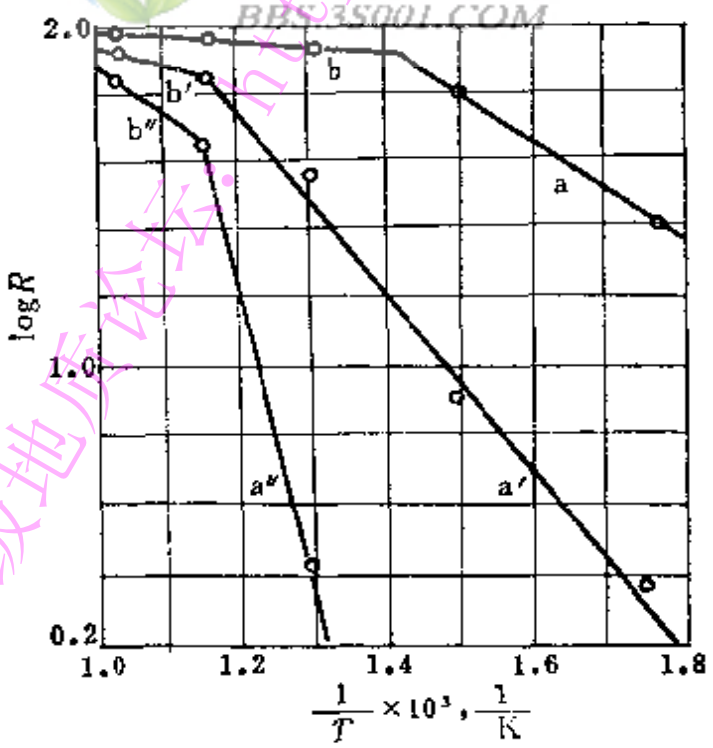


图 2-12　氯化速度与温度的关系

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

和 41.70 千卡/克分子；在扩散区分别为 0.57、2.40 和 5.20 千卡/克分子。

图 2-13 表示 TiO_2 加碳氯化的结果。此图表明，氯化反应在 445°C左右的温度下开始，445～550°C范围内，随着温度的升高，速度常数迅速增加。测定反应的活化能值为 37.5 千卡/克分子。温度超过 550°C，速度常数随温度变化不大[27]。因此，TiO_2加碳氯化反应随着温度的升高从"动力学区"转到"扩散区"。

CuO 用 HCl 氯化时，温度对氯化反应速度的影响如图 2-14 所示[28]。虚线和点划线表示氯化反应速度的理论计算值 R'，实线表示氯化反应速度的实测值 R。由图可见，在低 P_{HCl} 和低氯化温度条件下或者在高 P_{HCl} 条件下所获得的直线部分，其实测值 R 与强制对流或自然对流条件下 $Cu_2Cl_{2(液)}$ 挥发控制氯化反应

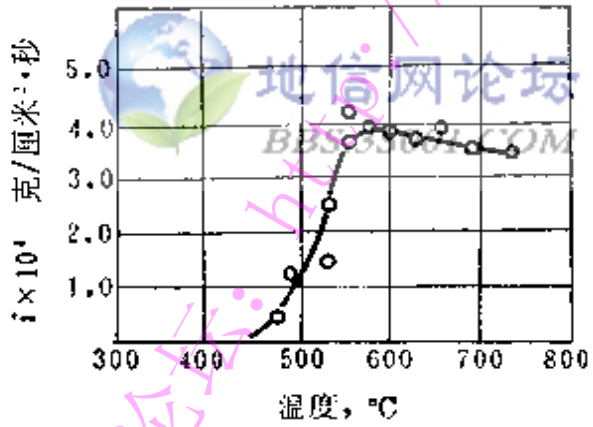


图 2-13 TiO_2 加碳氯化速度常数与温度的关系

表 2-15 CuO-HCl 反应的活化能[29]

速度控制环节	活化能，千卡/克分子	
	由实测值求得	由理论计算值求得
HCl 扩散控制	3.0	2.8
$Cu_2Cl_{2(液)}$挥发控制	20.6	21.3(强制对流) 23.2(自然对流)

速度的理论值 R' 吻合，说明在上述条件下 $Cu_2Cl_{2(液)}$ 的挥发是速度控制环节。而氯化氢分压低（$P_{HCl}=0.02$、0.05 大气压），氯化温度高的条件下，反应速度的实测值 R 与扩散控制的理论值 R' 一致，说明在此条件下，氯化反应速度受扩散环节所控制。由直线斜率求得的表观活化能的平均值与理论值比较列于表 2-15，两者结果非常接近。$Cu_2Cl_{2(液)}$ 挥发控制区实测的表观活化能的平均

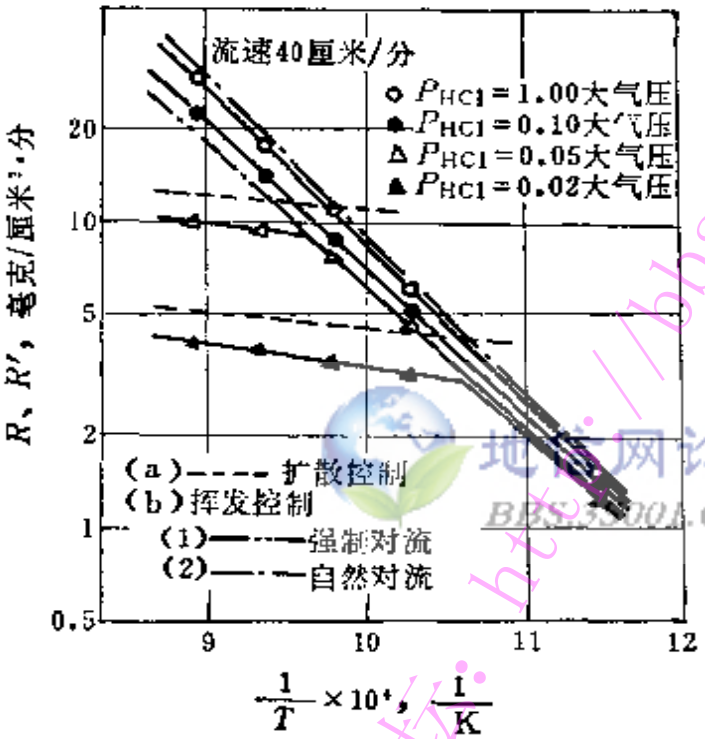


图 2-14 CuO-HCl 反应速度与温度的关系

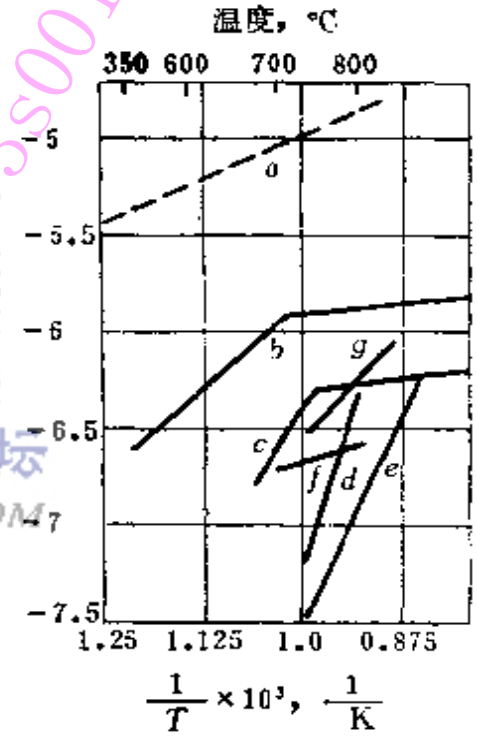


图 2-15 MeS-Cl_2 反应速度与温度的关系

值为 20.6 千卡/克分子，与 $Cu_2Cl_{2(液)}$ 的蒸发热近似，也可以说明速度受 $Cu_2Cl_{2(液)}$ 的挥发控制。

图 2-15 表示 ZnS、PbS、NiS 及 Cu_2S 被 Cl_2 氯化时，反应速度与温度的关系，图中还同时绘出 NaCl 分解速度与温度的关系[257]。

图中 a 表示炉内 Cl_2 分压为 9 毫米汞柱时，按生成 1 克分子 Cl_2 计算的 NaCl 被 SO_2 及 O_2 分解的速度。从 a 的位置可见，NaCl 的分解速度比所有硫化物的氯化速度快得多。

有色地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地质网论坛 BBS.3S001.COM

图中 b 表示 Cl_2-N_2 气流中 Cl_2 分压为 9 毫米汞柱时，按消耗 1 克分子 Cl_2 计算的 ZnS 被 Cl_2 氯化的速度。从 b 可见，ZnS 氯化在 500～700°C范围内决定于 $ZnCl_2$ 的生成速度，反应活化能值为 17.0 千卡/克分子；高于 700°C则过程受 Cl_2 向 ZnS 表面扩散所控制，活化能值低至 2.69 千卡/克分子。

图中 c 为 PbS 氯化速度与温度的关系，试验时 Cl_2 分压为 8.7 毫米汞柱。PbS 的氯化与 ZnS 相似，于 740°C时反应由动力学区转入扩散区。动力学区内氯化的活化能值为 31.6 千卡/克分子，与 $PbCl_2$ 的蒸发热 29.6 千卡/克分子接近，因而可以认为过程的速度取决于 $PbCl_2$ 的挥发速度；扩散区内氯化的活化能为 2.83 千卡/克分子，受 Cl_2 向 PbS 表面扩散的限制。

图中 d 及 e 分别表示 Cl_2 分压为 22.8 及 8.7 毫米汞柱下 NiS 的氯化速度。NiS 的氯化与 PbS、ZnS 不同，气体的扩散并不影响过程的速度，在图示温度下，反应的活化能随氯分压而变，P_{Cl_2} 为 8.7 毫米汞柱时，活化能为 41.8 千卡/克分子；P_{Cl_2} 为 22.8 毫米汞柱时，活化能为 55.9 千卡/克分子，与 $NiCl_2$ 的蒸发热 53.8 千卡/克分子相差不大，因而，$NiCl_2$ 的挥发速度决定着氯化过程速度。

图中 f、g 分别表示 Cl_2 分压为 8.7 及 17.5 毫米汞柱时，Cu_2S 的氯化过程速度。Cu_2S 的氯化活化能低些，P_{Cl_2} 为 8.7 毫米汞柱时为 10.12 千卡/克分子，P_{Cl_2} 为 17.5 毫米汞柱时为 16.7 千卡/克分子，与 Cu_3Cl_3 蒸发热相当。所以，Cu_2S 的氯化与 NiS 相似也受氯化物的挥发控制。

铁酸盐的氯化反应速度与温度的关系也有相似的结果。$NiFe_2O_4$ 在 700～950°C范围内被 Cl_2 氯化时，过程在动力学区内进行，氯化反应活化能对 Ni 而言为 56.3 千卡/克分子，对 Fe 而言为42.2 千卡/克分子[30]。$CoFe_2O_4$ 在 750～950°C范围内用 Cl_2 氯化时，Co 从 $CoFe_2O_4$ 中氯化的表观活化能为 67.0 千卡/克分子，反应在动力学区内进行[31]。

由上述一系列结果可以看出，不论是氧化物、硫化物还是复

杂化合物的氯化，反应在动力学区内进行时，反应速度都随温度的升高而显著加快。这是因为温度高，活化分子增多，因而发生反应的机会增加，温度升高也有利于加速挥发过程。此外，对复杂化合物来说，温度升高，可以加速其分解过程，对氯化过程也是有利的。而当反应在扩散区内进行时，温度的作用就不那么明显了，有时甚至温度升高反而使反应速度降低。因为温度过高，物料产生液相并致密化，气孔率降低，阻碍扩散过程的进行。在MgO氯化制取$MgCl_2$的情况下，虽然提高温度氯化反应加速，但$MgCl_2$蒸气压急剧增大，挥发损失增加，故温度也不宜太高。

从上述的结果还可以看出，不同的氧化物或硫化物，其氯化反应的速度各不相同，有的相差还比较大，这一特点有可能成为选择性氯化分离的依据。但是，目前从动力学方面系统地研究氯化焙烧的选择性问题，还很欠缺。

2．氯化剂浓度（分压）的影响

事实证明，无论氯化过程是在动力学区域或在扩散区域内进行，气体氯化剂的浓度对氯化过程的速度均有重要的影响。

以ZnS的氯化为例，如上所述，在500～700°C范围内，反应是在动力学区域内进行，而且取决于$ZnCl_2$的生成速度。在这种条件下，氯气分压对反应速度的影响，可按朗格缪尔吸附公式处理，亦即反应速度与固体表面被气体遮覆的百分率成正比。此公式具有如下形式

$$R=\frac{aP}{1+bP}$$

式中，R为反应速度；a、b分别为实验测定的系数；P为气体压力。对ZnS与Cl_2的反应而言

$$R=\frac{4.83\times10^{-8}P_{Cl_2}}{1+2.87\times10^{-3}P_{Cl_2}}\text{克分子/厘米}^2\cdot\text{秒}$$

在0～800毫米汞柱的氯气分压范围内，温度为600°C时，按上式计算及实际测定的结果示于图2-16。

对于NiS与Cu_2S的氯化反应而言，从图2-15可以看出，氯

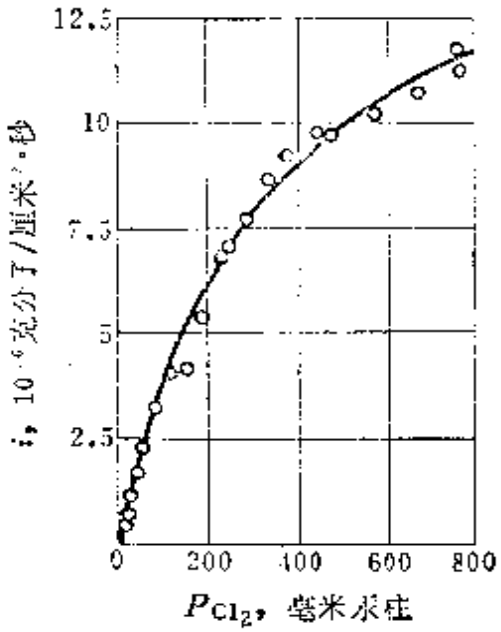


图 2-16 ZnS 在 600°C 下氯化速度与氯气分压的关系
○ 测定值； — 按公式计算值

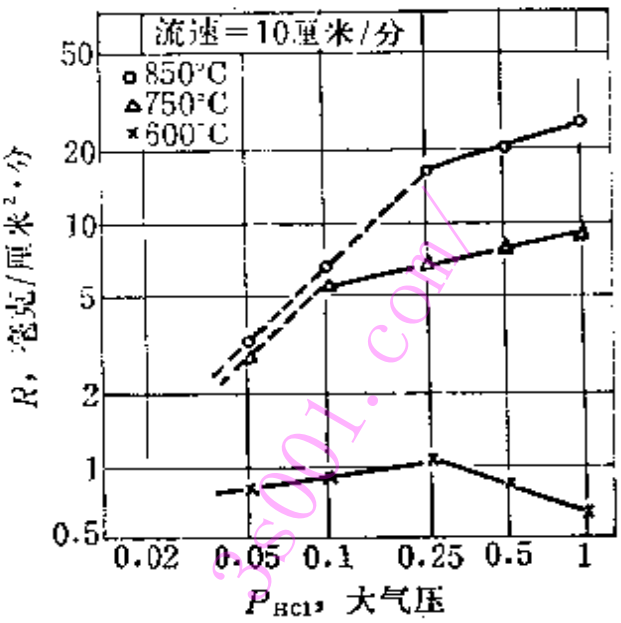


图 2-17 P_{HCl} 对 CuO 氯化速度的影响[88]

气分压提高，反应速度增加，而且使速度与温度的关系发生改变，即随着温度升高速度的增值更大，但是，反应速度与氯气分压的关系，不能按上述吸附公式考虑，因为反应虽然处于动力学区，但速度取决于氯化物挥发速度而不决定于氯化物的生成速度。

氯化反应处于扩散区域时，氯化剂分压的提高更有利于反应的增速。例如，用 HCl 气体氯化 CuO 时，HCl 的分压对氯化速度常数的影响如图 2-17 所示。虚线表示氯化速度受 HCl 扩散控制，实线表示氯化速度受 $Cu_2Cl_{2(液)}$ 的挥发控制。由图 2-17 可以看出，反应速度随 HCl 分压的升高而加快。在较高的温度条件下，化学反应速度是足够快的，影响速度的主要因素是扩散环节。氯化氢气体分压高时，单位时间内扩散到单位面积物料表面的氯化氢气体增加，而且单位体积内的活化分子增加，当然有利于氯化反应的进行。当反应受氯化物的挥发速度限制时，继续提高氯化氢分压固然仍有利于反应速度的提高，但影响的程度有所降低。低温下，过程速度较慢，氯化氢气体供给量的影响不那么显著。

因此，在适当温度下，提高气体氯化剂的分压，总能够使反

应速度加快。但是，最适宜的氯化剂浓度(分压)，不但要考虑氯化速度和效果，而且要考虑成本。

3．气体流速的影响

气体氯化剂的流速对氯化反应速度也有一定的影响。图 2-18 和图 2-19 为 CuO 用 HCl 氯化时，不同的氯化氢分压条件下气体流速对反应速度的影响。图 2-20 则为硫化物被 Cl_2 氯化时，气体流速对反应速度的影响。

由图可见，氯化速度随气体流速的提高而加

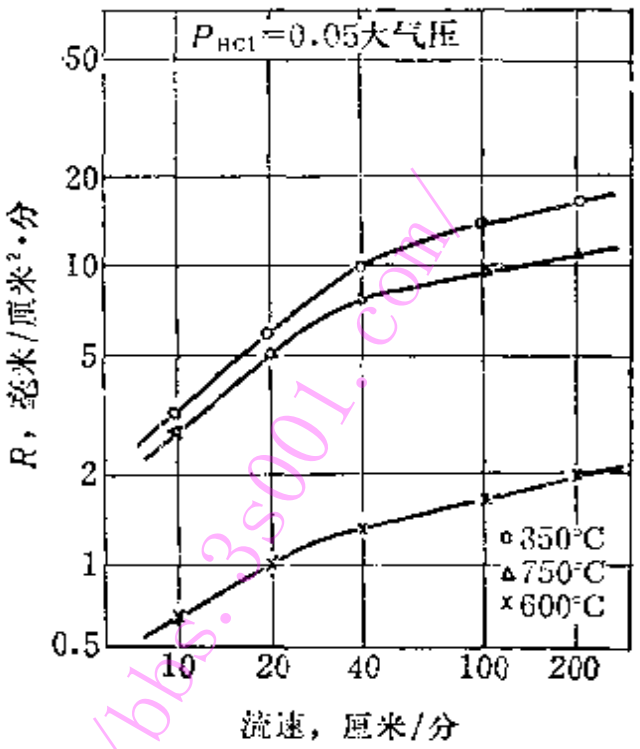


图 2-18 气体流速对 CuO 氯化速度的影响[28]

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

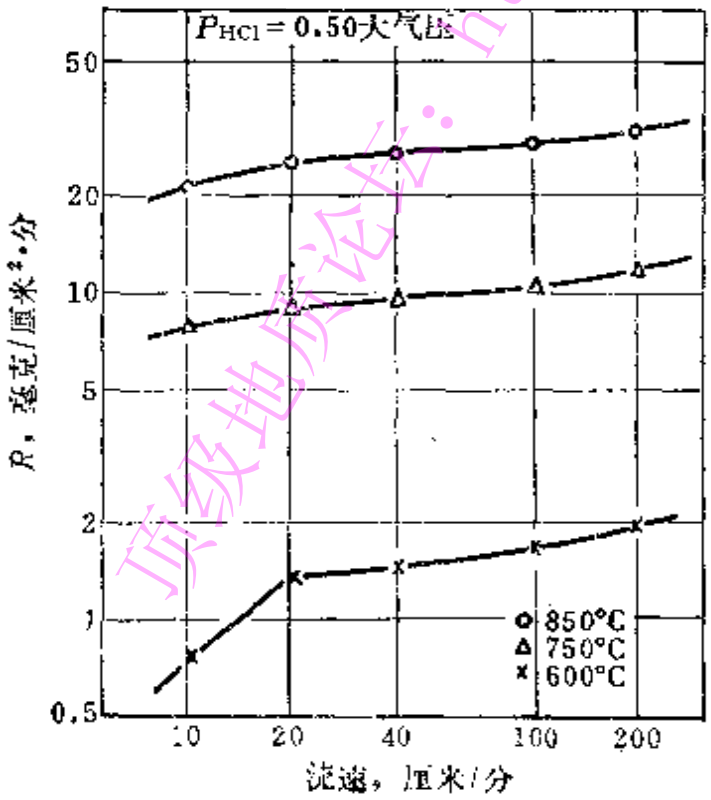


图 2-19 气体流速对 CuO 氯化反应速度的影响[28]

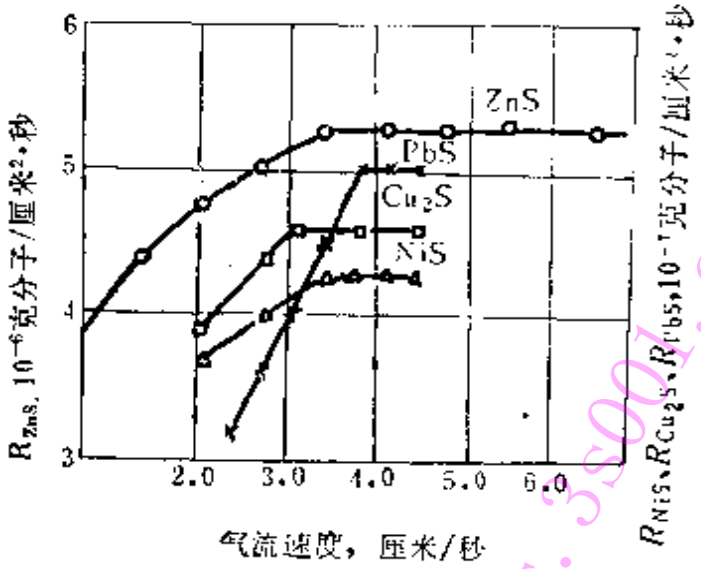


图 2-20　气体流速对硫化物氯化反应速度的影响

快，在氯化气体分压低的情况下尤为显著。因为气体流速大，单位时间内供给的气体量增多，而且有利于扩散过程的进行。这种影响直至气体流速超过某一最大值后才显示不出来。

TiO_2 加碳氯化也有类似的结果[27]。根据试验数据，得出了700～1000°C范围内，氯化反应比速度与氯气流速之间存在如下线性关系：

$$R = A\omega^n$$

式中，ω 为氯气线速度；n 为气体动力学指数，对 TiO_2 加碳氯化而言，$n=0.431$。

4．物料粒度及孔隙度的影响

球团或团块物料的粒径对氯化反应速度的影响，如图 2-21 和图 2-22 所示。图中的粒径为圆柱体换算得来。由图可见，反应无论是在扩散控制区内进行还是在挥发控制区内进行，反应速度几乎与物料粒径成反比，即粒径越大，反应速度越慢[28]。

粉末状物料在小于某一粒度后，对反应速度几乎没有影响[32]。例如，Fe_2O_3 在 240～500°C 用 HCl 氯化时，35 目至 100 目的粒度得到差不多一样的速度；16～20 目的粒度，反应速度较慢。

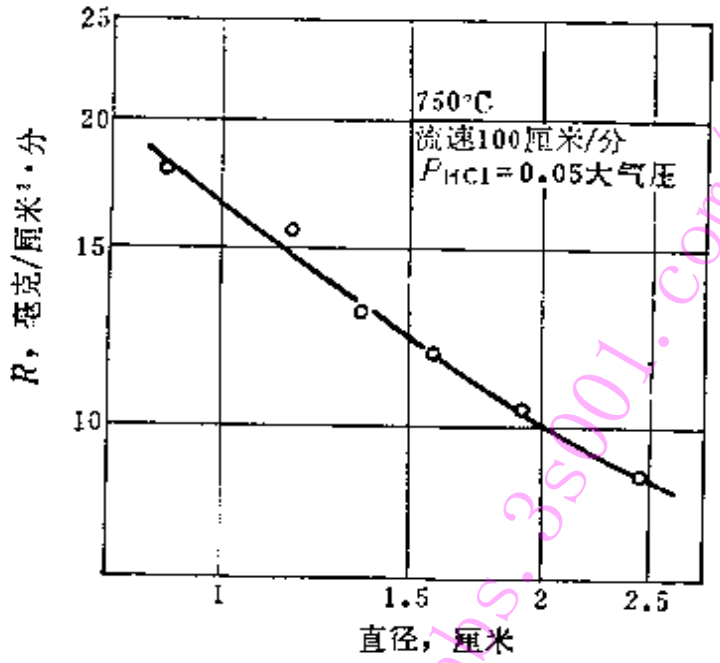


图 2-21　粒度对反应速度的影响(反应在扩散区内)

地信网论坛
BBS.3S001.COM

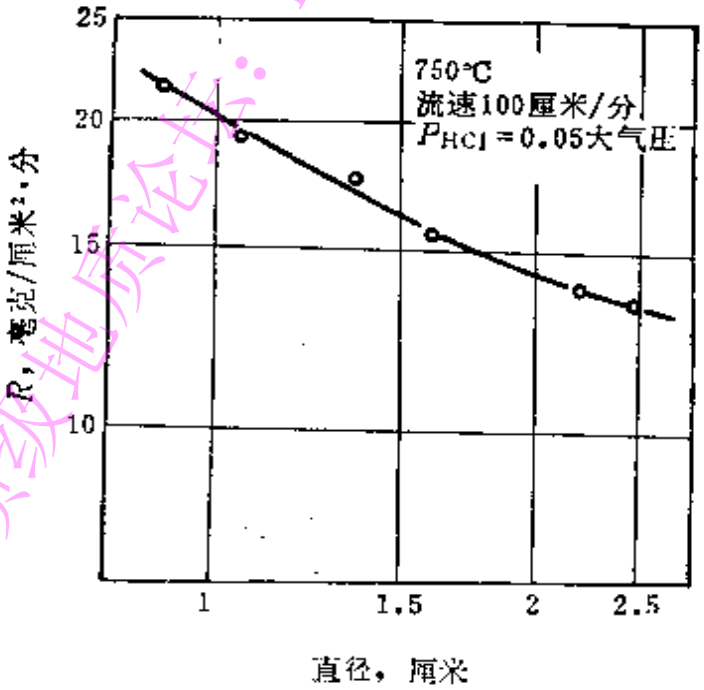


图 2-22　粒度对反应速度的影响(反应在挥发区内)

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

团块物料的孔隙度对氯化反应速度也有影响。物料由于孔隙度不一样，具有不同的内比表面积，因而氯化反应速度相差很大。在 Cl_2-Ar 气流中进行试验测定的结果表明，孔隙度大的氧化物氯化速度是相当快的，对 NiO 而言，多孔的比致密的快 30 倍，对 Fe_2O_3 来说也快了 15 倍[153]。

5．催化作用

催化作用对于提高氯化反应速度无疑是很重要的。可是对于氯化反应来说，对催化作用的研究还很有限。

SnO_2 在有 H_2 存在下与 HCl 反应的研究查明，Fe_2O_3、NiO、Co_3O_4、Pt、V_2O_5、TiO_2 等的存在可以使氯化反应加速，Fe_2O_3、Co_3O_4、V_2O_5、TiO_2 可使反应速度成倍增加，而 NiO 和 Pt 则可使反应速度分别提高到三倍和四倍。根据实验结果，这些效果可能是由于加速 SnO_2 还原为 Sn 或 SnO 的缘故[333]。

对 TiO_2 加碳氯化，许多试验也证明，Fe、C、Al 和碱金属氯化物对于氯化反应也具有某些催化作用，因而高钛渣的氯化速度往往比纯 TiO_2 的氯化速度快。

地质网论坛 BBS.3S001.COM

除了上述五个方面的因素外，在某些情况下，氯化剂种类对氯化反应速度也有一定影响。TiO_2 用不同氯化剂氯化时的氯化速度示于图 2-23。由图可见，用 $CO+Cl_2$ 氯化 TiO_2 只有在 1200℃ 时才达到用光气 500℃ 时的氯化速度；而用纯 Cl_2 氯化 TiO_2 要比用 $CO+Cl_2$ 慢十倍；用 HCl 氯化 TiO_2 的速度在 800℃ 下比用 $CO+Cl_2$ 快，但在 1100℃以上则比用纯 Cl_2 还慢。这是因为不同的氯化剂要求不同的氯化反应活化能。以 TiO_2 的氯化为例，不同氯化剂的反应活化能如下：

$COCl_2$	32.7 千卡/克分子
$CO+Cl_2$	29.4 千卡/克分子
HCl	7.0 千卡/克分子
Cl_2	44.0 千卡/克分子

其中用 HCl 氯化 TiO_2 的反应活化能仅为 7.0 千卡/克分子，因而反应速度与温度的关系不大。

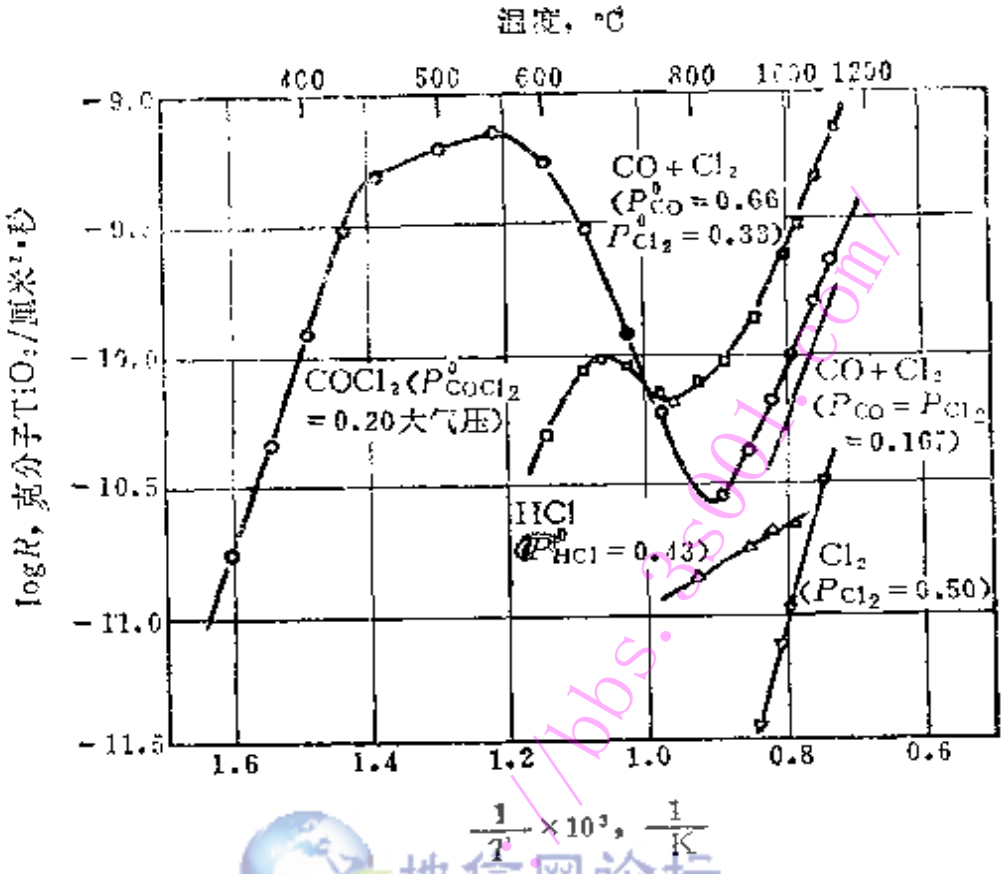


图 2-23　不同氯化剂对氯化速度的影响[34]

此外，气体成分对氯化速度也有影响。例如，用 Cl_2 氯化硫化物时，水蒸气的存在会使氯化速度降低。

二、氯化反应机理的研究

氯化反应机理的研究，对于弄清反应过程是由哪些基元反应组成从而明确整个过程的最缓慢步骤，并有的放矢地采取措施使反应过程加速，无疑是很有意义的。

近年来，人们比较多地采用了热解重量分析（简称热重分析或 TGA）来考察氯化反应的机理。这种方法是根据试样在加热氯化过程中的重量变化并辅之以 X 射线分析和热力学分析来进行的。现将按这种方法和其它方法所初步确定的一些化合物氯化反应的机理，分述如下：

1．铜的氧化物、硫化物的氯化

对 Cu、Zn、Fe 的氧化物在 Cl_2 和 HCl 气流中所作的热重分析结果如图 2-24 所示[35]。

地信网论坛
BBS.3S001.COM
http://bbs.3s001.com/

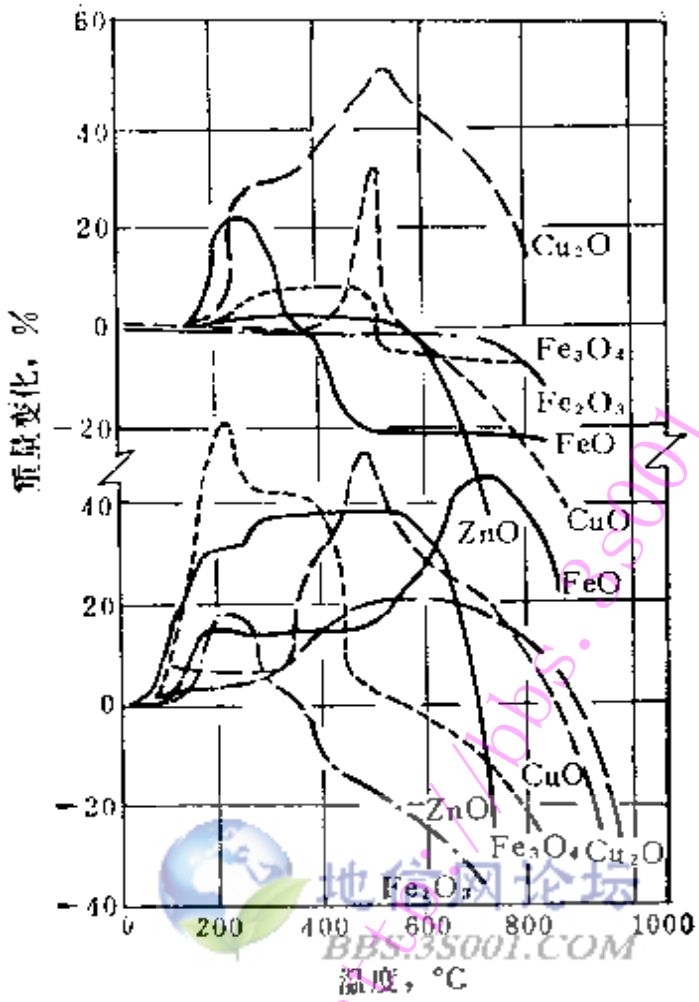


图 2-24　Cu、Zn、Fe 的氧化物氯化的热重分析曲线

根据图中的曲线可以认为，CuO 与 Cl_2 反应生成 Cu_3Cl_3 挥发经过了一个复杂的过程。在低于 500°C 的温度下以缓慢的速度按 $CuO \rightarrow Cu_2OCl_2 \rightarrow CuCl_2$ 的顺序进行，主要产物为 $CuCl_2$；在 537°C 以上 $CuCl_2$ 分解为液体 CuCl，并以三聚分子 Cu_3Cl_3 蒸气的形态挥发；在高温下 Cu_3Cl_3 又会离解为单分子 CuCl[19,20,35]。发生的反应如下：

$$4\,CuO + 2\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,Cu_2OCl_2 + O_2 \qquad (2\text{-}45)$$

$$2\,Cu_2OCl_2 + 2\,Cl_2 \rightleftharpoons 4\,CuCl_{2(固)} + O_2 \qquad (2\text{-}46)$$

$$CuCl_{2(固)} \rightleftharpoons CuCl_{(液)} + \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (2\text{-}47)$$

$$3\,CuCl_{(液)} = Cu_3Cl_{3(气)} \qquad (2\text{-}48)$$

CuO 被 HCl 氯化时，在低温下发生 HCl 的吸附，然后在高于 250°C的温度下发生反应生成固体 $CuCl_2$，537°C 以后，按(2-47)和(2-48)式反应[28]。用显微镜观察试料表面液体 CuCl 生成的过程表明，先是液体 CuCl 核的生成，随后逐渐扩大并覆盖整个试料表面。最慢的反应是按(2-48)发生的挥发过程。

铜的低价氧化物 Cu_2O 与 Cl_2 的反应于 220°C开始，首先形成固体的 CuCl，在 400°C CuCl 转变为固体 $CuCl_2$，高于 537°C的变化与反应(2-47)和(2-48)相同，即：

$$2\,Cu_2O + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,CuCl_{(固)} + 2\,CuO \quad (2\text{-}49)$$
$$\downarrow \rightarrow CuCl_2$$

Cu_2O 与 HCl 反应时不生成 $CuCl_2$，而是按下式生成 CuCl：

$$Cu_2O + 2\,HCl \rightleftharpoons 2\,CuCl + H_2O \quad (2\text{-}50)$$

Cu_2S 用 Cl_2 氯化时，反应机理可以认为是在低温下首先发生 Cu_2S 的氯化[36,37]：

$$Cu_2S + Cl_2 \rightleftharpoons CuCl_2 + CuS \quad (2\text{-}51)$$

或
$$Cu_2S + S_2Cl_2 \rightleftharpoons CuCl_2 + CuS + S_2 \quad (2\text{-}52)$$

产生的 $CuCl_2$ 和 CuS，在氯化温度下不能并存而发生如下的反应：

$$CuCl_2 + CuS \rightleftharpoons 2\,CuCl + \frac{1}{2}S_2 \quad (2\text{-}53)$$

高于 400°C时，Cu_2S 的氯化反应为：

$$Cu_2S + 2\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,CuCl_2 + \frac{1}{2}S_2 \quad (2\text{-}54)$$

高于 537°C，$CuCl_2$ 分解为 CuCl，然后挥发。

2．铁的氧化物的氯化

铁的低价氧化物 FeO 被 Cl_2 氯化时，其氯化顺序为[35]：

$$8\,FeO + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons Fe_2Cl_{6(气)} + 2\,Fe_3O_4 \quad (2\text{-}55)$$

$$6\,Fe_3O_4 + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons Fe_2Cl_{6(气)} + 8\,Fe_2O_3 \quad (2\text{-}56)$$

$$Fe_2O_3 + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons Fe_2Cl_{6(气)} + 3/2\,O_2 \quad (2\text{-}57)$$

地信网论坛 BBS.3S001.COM

即FeO在氯化时放出的O_2被残留的低价氧化物吸收而转变为高价氧化物，而高价氧化物是比较难氯化的。生成的$FeCl_3$的二聚分子Fe_2Cl_6，在760℃以上不稳定，重新分解为$FeCl_3$。

Fe_2O_3在800～1000℃范围内与Cl_2反应的动力学研究指出，Fe_2O_3的氯化反应过程由两个基元反应组成[31]，即

$$Fe_2O_3+Cl_2\rightleftharpoons 2\ FeOCl+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}58)$$

$$FeOCl+Cl_2\rightleftharpoons FeCl_3+\frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}59)$$

每一个反应对Cl_2而言均为一级反应，而且都是确定总反应过程的缓慢阶段。

3．氧化铋的氯化

Bi_2O_3与Cl_2反应按两阶段进行[38]：

100～400℃为：

$$2\ Bi_2O_3+2\ Cl_2\rightleftharpoons 4\ BiOCl+O_2 \qquad (2\text{-}60)$$

600～800℃为：

$$2\ BiOCl+2\ Cl_2\rightleftharpoons 2\ BiCl_3+O_2 \qquad (2\text{-}61)$$

高于600℃时，上述两反应同时进行。

Bi_2O_3与HCl的反应，按一阶段反应进行，产物为$BiCl_3$。

4．二氧化钛的氯化[34]

当采用$CO+Cl_2$混合气体氯化TiO_2时，氯化反应由下列基元反应组成：

首先是从氯分子中产生自由基氯原子，

$$\frac{1}{2}Cl_2=Cl \quad K_a=P_{Cl}/P_{Cl_2}^{1/2} \qquad (2\text{-}62)$$

接着是Cl与CO分子在碰撞中转化为另一个中间相COCl，即

$$Cl+CO=COCl \quad K_b=P_{COCl}/P_{Cl}\times P_{CO} \qquad (2\text{-}63)$$

第三步是中间相COCl与TiO_2作用形成TiOCl：

$$COCl+TiO_2=TiOCl+CO_2 \qquad (2\text{-}64)$$

根据Ti-O-Cl系等温（727℃）状态图的研究，当用$CO+Cl_2$或光气氯化TiO_2时，TiOCl中间产物会很快转变为$TiCl_4$，反应的最

地信网论坛 http://bbs.3s001.com/ 顶级地质论坛

终产物为纯的四氯化钛气体，即

$$TiOCl + 3\,Cl + CO = TiCl_4 + CO_2 \qquad (2\text{-}65)$$

上列反应中，以基元反应（2-64）为最慢，亦即反应速度 R（以克分子 TiO_2/厘米^2·秒计算）与 COCl 的分压成比例。根据反应（2-63），$P_{COCl} = K_b \times P_{Cl} \times P_{CO}$，又根据反应(2-62)，$P_{Cl} = K_a \times P_{Cl_2}^{1/2}$，所以

$$R \propto P_{COCl} \propto K_a \times K_b \times P_{CO} \times P_{Cl_2}^{1/2}$$

亦即 TiO_2 被$CO + Cl_2$ 的氯化反应是 1.5 级反应。

当采用光气作氯化剂时，TiO_2 的基元反应为：

$$COCl_2 = COCl + Cl \qquad (2\text{-}66)$$

$$TiO_2 + COCl = TiOCl + CO_2 \qquad (2\text{-}67)$$

最慢的基元反应是反应(2-67)，因而 R 与 P_{COCl} 从而与P_{COCl_2} 成比例。所以，光气氯化 TiO_2 的反应是 1 级反应。

对 TiO_2 的加碳氯化反应而言，有人研究了反应在 600℃下的速度与 Cl_2 分压的关系，认为属 1 级反应。在加碳氯化过程中，在低于 500℃的温度下，Cl_2 有可能与 CO 反应生成$COCl_2$，实验也证实了这一点。因此，上述光气的氯化也具有一定的现实意义。

5．二氧化锡加碳氯化

氧化物在有还原剂(C 或 CO)存在下氯化的机理，有的认为是 C 或 CO 与氯化反应放出的 O_2 反应生成稳定的化合物，使平衡向生成金属氯化物的方向移动；而在被氯化的氧化物易还原时，C 或 CO 除了起上述作用外，还发生金属氧化物的直接还原。有人认为还原剂的作用主要是后者，SnO_2 的加碳氯化就属此例。SnO_2 在有 C 存在时被 Cl_2 氯化的第一步是 SnO_2 对氯化剂的化学吸附，这种吸附导致金属-氧键的减弱，使 SnO_2 易还原为 SnO 和Sn，而 SnO 和 Sn 是容易氯化的。

6．铁酸盐的氯化

实验证明，Cu、Zn、Ni、Co 的铁酸盐在氯化时，有色金属都在 Fe 之先氯化，且氯化率都比铁高得多。就铁酸镍而言，反应

对 Ni 及 Fe 均为一级反应[130]。因此，下式不能表示铁酸镍氯化的真实过程，

$$NiO \cdot Fe_2O_3 + 4\,Cl_2 = NiCl_2 + 2\,FeCl_3 + 2\,O_2 \qquad (2\text{-}68)$$

根据实验数据推断，Ni 以及 Cu、Zn 的铁酸盐氯化反应的第一步可以表示为：

$$MeO \cdot Fe_2O_3 + Cl_2 \rightleftharpoons MeCl_2 + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (2\text{-}69)$$

然后 Fe_2O_3 再按反应(2-58)和(2-59)进行。

$CoFe_2O_4$ 的氯化机理较为复杂。在 1～10% Cl_2 的 Cl_2-N_2 混合气体中，于 850°C温度下的试验结果表明，$CoFe_2O_4$ 的氯化对 Cl_2 而言为零级反应，这说明 $CoFe_2O_4$ 的氯化存在着一个起决定作用的反应阶段，在这一阶段中，Cl_2 不参与反应。由实验资料可以推断，在一定条件下，$CoFe_2O_4$ 在氯化前发生热离解，形成

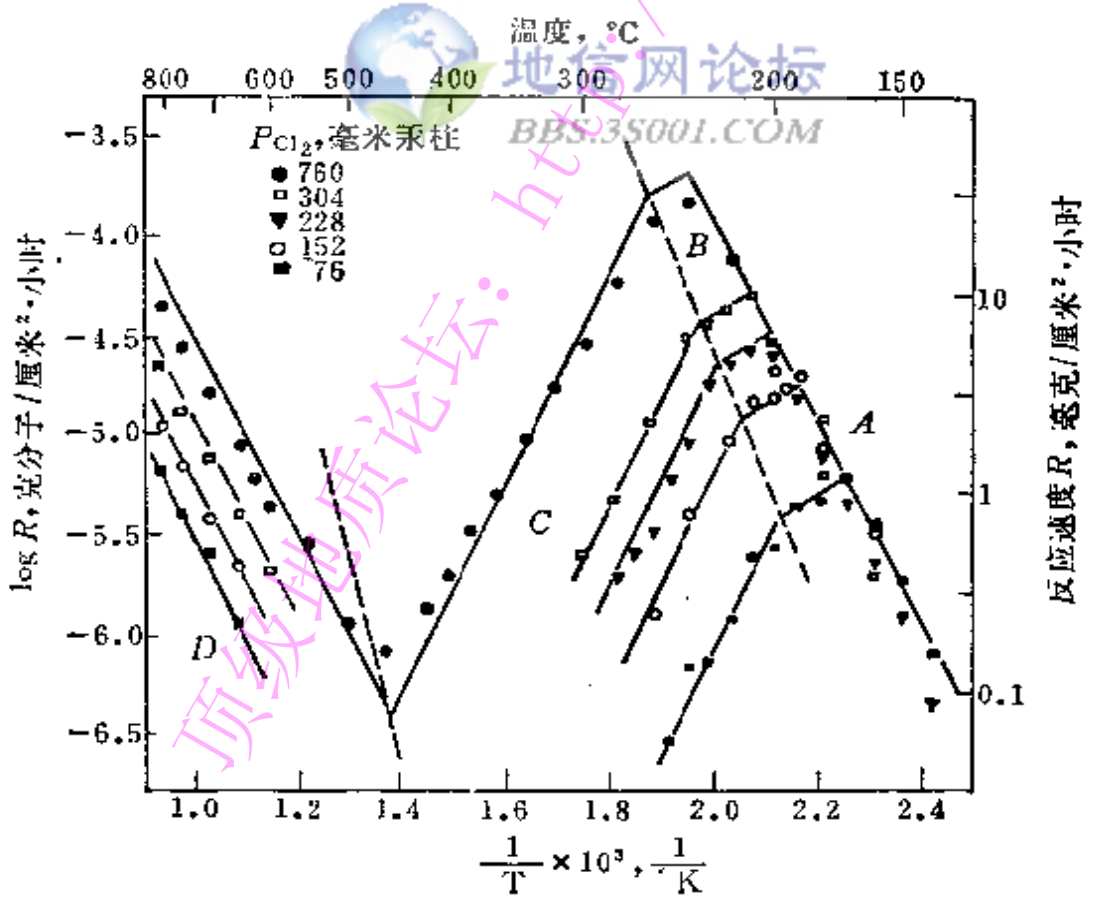


图 2-25　金氯化速度与温度的关系

地矿网论坛 BBS.35001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

游离的 CoO 和 Fe_2O_3，然后再与 Cl_2 发生反应[31]。热分解过程是反应的最慢阶段，显然提高温度可以加速热分解从而可以加速氯化过程的进行。

7．金的氯化

在氯化焙烧过程，也会遇到金属氯化的问题。有关金属氯化反应的热力学原理，在第一章讨论氯化物热稳定性时已作了介绍。这里仅以金的氯化为例，说明金属氯化反应动力学的一般特点。

金与氯反应的机理，长期以来不是十分清楚的，稍近才取得较为一致的结果[39,40]。有关 Au-Cl_2 系的氯化速度及平衡的研究结果，示于图 2-25 及图 2-26 中。

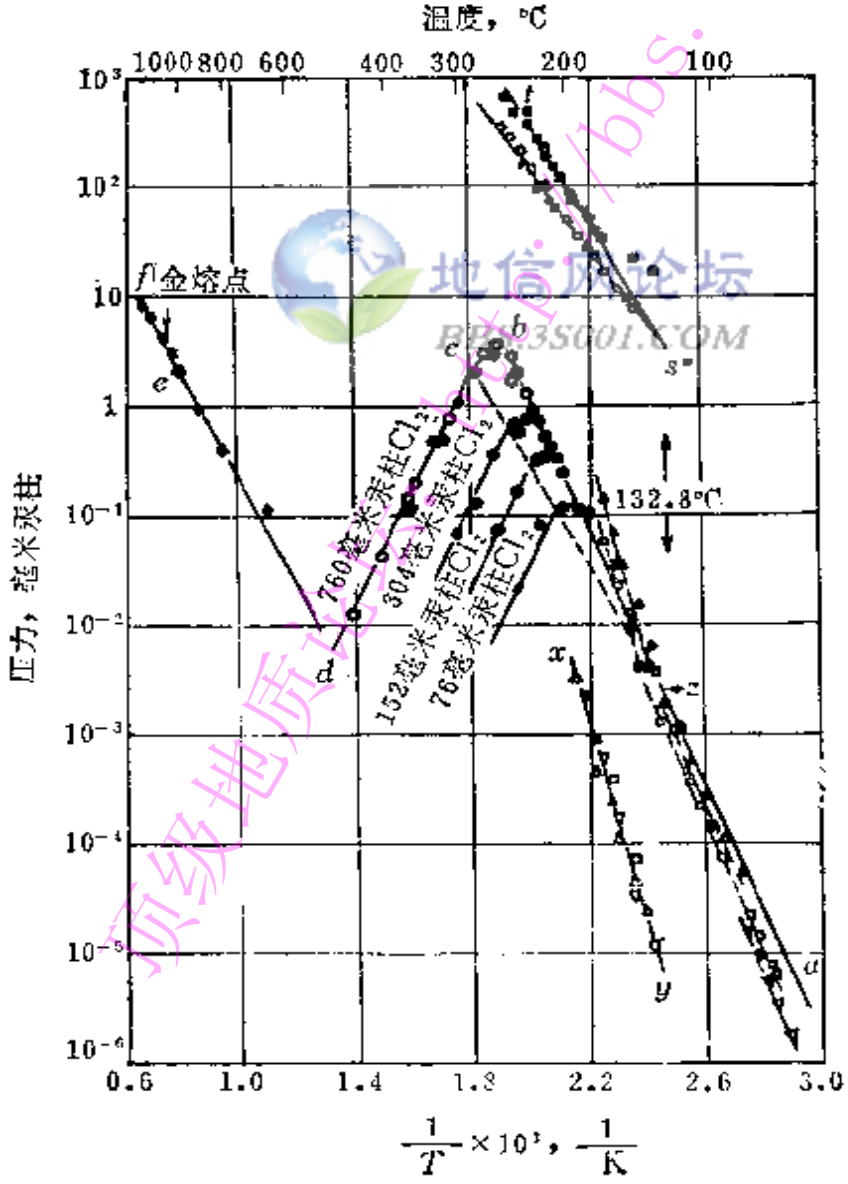


图 2-26
Au-Cl_2系的氯化物蒸气压

有色地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

图 2-25 为氯的分压及温度对金氯化速度的影响，由于反应控制步骤的不同而被分为 A、B、C 及 D 四个区域；图 2-26 为不同温度及氯分压对金氯化物平衡蒸气压的影响，与动力学区域相对应而有 ab、bc、cd 及 df 等四个线段。

当温度低于132.8℃时，即相当于图上区域 A，发生反应：

$$2\ Au + 3\ Cl_2 = Au_2Cl_{6\ (固)} \qquad (2\text{-}70)$$

同时发生氯化物的挥发，即

$$Au_2Cl_{6\ (固)} = Au_2Cl_{6\ (气)} \qquad (2\text{-}71)$$

在 70～240℃时，固体 Au_2Cl_6 的平衡蒸气压为

$$\log[Au_2Cl_6] = -5787\ T^{-1} + 11.609 \text{ 毫米汞柱}$$

图 2-26 中之 ab 线即表示 Au_2Cl_6 之平衡蒸气压。在 A 区域内，氯化反应速度只取决于 Au_2Cl_6 蒸气压之大小，而与 Cl_2 的分压无关，反应速度 R(毫克/厘米^2·小时)为：

$$\log R = 5008\ T^{-1} + 11.386$$

说明在该条件下，氯化速度快而产物挥发速度慢。

当温度高于 132.8℃(即 Z 点)时，反应进入到区域 B，固体 Au_2Cl_6 除挥发外，还会发生离解反应，即

$$Au_2Cl_{6\ (固)} = Au_2Cl_{2\ (固)} + 2\ Cl_2 \qquad (2\text{-}72)$$

此反应在 132.8～247℃间 Cl_2 的平衡压力(毫米汞柱)为：

$$\log[Cl_2] = -4235\ T^{-1} + 10.908$$

同时还发生 Au 被氯化为 $AuCl_2$ 的反应，即

$$2\ Au + Cl_2 = Au_2Cl_{2\ (固)} \qquad (2\text{-}73)$$

此反应在 132.8～253℃间的平衡 Cl_2 分压为

$$\log[Cl_2] = -3610\ T^{-1} + 9.368 \text{ 毫米汞柱}$$

当温度稍为增高时，固体 Au_2Cl_2 进一步氯化为气体的 Au_2Cl_6，即

$$Au_2Cl_{2\ (固)} + 2\ Cl_2 = Au_2Cl_{6\ (气)} \qquad (2\text{-}74)$$

在 200～280℃之间

$$\log\frac{[Au_2Cl_6]}{[Cl_2]^2} = 2684\ T^{-1} - 10.208 \text{ 毫米汞柱}$$

图 2-26 中之 bc 段即为 $P_{Cl_2}=760$ 毫米汞柱时，$Au_2Cl_{6\,(气)}$ 之平衡压力。反应(2-74)与(2-73)相比，其速度是较低的，故反应(2-74)为该区域内之控制步骤，反应速度正比于 P_{Cl_2}(毫米汞柱)的二次方，即

$$\log\frac{R}{P_{Cl_2}^2}=1548\,T^{-1}-7.156$$

当温度继续升高时，反应进入到区域 C 内，发生的反应为：

$$2\,Au_{(固)}+3\,Cl_2=Au_2Cl_{6\,(气)} \qquad (2\text{-}75)$$

此反应于 220～450°C之间的平衡组成为：

$$\log\frac{[Au_2Cl_6]}{[Cl_2]^3}=6294\,T^{-1}-19.576$$

图 2-26 中之 cd 线段，即表示 $P_{Cl_2}=760$ 毫米汞柱时的 Au_2Cl_6 平衡压力。在该区域 C 内，氯化反应速度的特点，是与 P_{Cl_2} 三次方成比例，即

$$\log\frac{R}{P_{Cl_2}^3}=5383\,T^{-1}-17.208$$

当温度进一步增高，氯化反应进入到区域 D 内，反应为

$$2\,Au_{(固、液)}+Cl_2=Au_2Cl_{2\,(气)} \qquad (2\text{-}76)$$

此反应在 500～1050°C间的热力学平衡为

$$\log\frac{[Au_2Cl_2]}{[Cl_2]}=-4872\,T^{-1}+1.276$$

图 2-26 中之 df 线段，即为 $P_{Cl_2}=760$ 毫米汞柱时 Au_2Cl_2 之平衡压力。在该区域内，氯化速度与 P_{Cl_2} 成正比，即

$$\log\frac{R}{P_{Cl_2}}=-4978\,T^{-1}+2.846$$

综上所述，由于 Au 具有不同价态的氯化物，所以 $Au\text{-}Cl_2$ 系的反应是非常复杂的。这表现在温度对金的氯化反应影响很大，而在不同温度区间内，氯对反应速度的影响又很不相同。在低温下，只有当温度大约为 250°C时，由于 $Au_2Cl_{6(气)}$ 的生成，使氯化物具有最大的平衡压力，也具有最大的反应速度；当 P_{Cl_2} 为 1 大气压时，金氯化物蒸气压约为 0.5 毫米汞柱。如果偏离这一温

度，氯化物蒸气平衡压力及氯化反应速度均剧烈下降；只有当温度超过500℃以上，由于Au_2Cl_2的挥发，氯化物平衡蒸气压及氯化反应速度才开始再度上升，但要一直到Au的熔点温度，Au_2Cl_2的平衡压力才超过0.5毫米汞柱，而氯化反应速度仍未达到250℃的水平。因此，在正确选择金矿石的氯化焙烧条件时，必须根据上述情况加以考虑。

以上两节，我们讨论了有关氯化焙烧的一些基础理论问题，从中可以看到，在氯化过程中，不同金属元素的不同化合物，要求不同的热力学条件，并具有不同的氯化反应速度，这些差异就是氯化焙烧被广泛应用于从原料中分离有价金属的依据。必须指出，目前氯化焙烧基础理论（尤其氯化反应动力学）的研究，还不够系统和深入，还落后于工艺实践的要求。有些理论问题由于受到研究条件和实验技术的限制，其正确程度尚有待于通过工艺实践加以检验。**实践、认识、再实践、再认识，这种形式，循环往复以至无穷，而实践和认识之每一循环的内容，都比较地进到了高一级的程度。**氯化焙烧的基础理论，随着工艺实践的不断发展，无疑会得到进一步的充实与提高。

第四节　黄铁矿烧渣的氯化焙烧

黄铁矿烧渣是化工厂制硫酸的副产物，一般可简称烧渣。烧渣除含有较大量的铁外，还含有一定数量的铜、铅、锌、金、银、硫、砷等元素，其物理化学性质随地而异。表2-16和表2-17列举了国内外部分烧渣的化学成分和粒度组成。

烧渣中的Fe、Cu、Zn、Pb等主要元素的矿物形态，一般以氯化物和硫化物为主，少量为铁酸盐和硫酸盐。

由表2-16可见，烧渣是提取铁和有色金属等的原料，历来被作为铁矿石的重要部分而加以利用。我国黄铁矿资源丰富，随着我国工农业生产的不断发展，对硫酸的需要量不断增加，因而烧渣产量与日俱增。大量的烧渣加以利用，就可以在不增加矿山设备和采掘量的条件下，每年为国家增加数以百万吨计的钢铁和大

表 2-16　　烧渣的化学成分，%

成分 / 产地	Fe	Cu	Pb	Zn	Au（克/吨）	Ag（克/吨）	S	As	SiO_2
我国某地	54.8～55.6	0.26～0.35	0.015～0.018	0.77～1.54	0.33～0.9	12～40	1.02～4.85	—	11.42
西德杜依斯堡	47～63	0.03～0.84	0.01～1.2	0.03～1.86	0.0～1.2	2～27.9	1.2～3.4	—	3.1～12.4
日本户畑	62.58	0.39	0.29	0.41	0.65	31.69	0.46	0.05	—

表 2-17　　烧渣的粒度组成，%

目数	+60	+100	+150	+200	+250	+325	−325
烧渣 1	4.2	18.5	12.05	18.1	63.8	—	—
烧渣 2	4.1	2.1	0.5	10.3	9.0	14.0	60.0

地信网论坛 BBS.3S001.COM

量有色金属。

可是，这种成分复杂的原料，用一般的冶炼方法，不能经济而有效地加以处理。人们在实践中认识到，当 Cu、Pb、Zn、S、As 的含量超过一定数量时，如果拿去炼铁，不论是对炼铁作业的顺利进行还是对生铁质量都有不良影响。因此，在炼铁之前，必须对烧渣进行处理，一方面使有害元素脱除以符合炼铁的要求，另一方面综合回收有价金属，达到综合利用的目的。

综合利用烧渣的方法较多，有稀酸直接浸出法，磁化焙烧-磁选法、氯化焙烧法等等。实践证明，氯化焙烧法是目前工业上用来处理烧渣，综合利用程度较好、较为完善的方法。

用氯化焙烧法处理烧渣已有上百年的历史。人们在生产和科学研究的实践中，不断总结经验，不断提高，目前在工业上已形成了两种不同类型的工艺方案，即中温氯化焙烧和高温氯化挥发焙烧。两者虽然工艺条件不同，但其实质都是用氯化剂使烧渣中的 Cu、Pb、Zn 等有色金属转变成氯化物。下面分别介绍这两种

工艺方案的特点。

一、黄铁矿烧渣中温氯化焙烧

中温氯化焙烧的主要过程是，将烧渣加入适量的食盐作氯化剂，混合均匀后在500～600℃的温度下焙烧，使有色金属转变为可溶于水或稀酸的氯化物，然后浸出，从浸出液中回收有色金属，浸出渣烧结造块后作为高炉炼铁原料。

在国外采用中温氯化焙烧法的企业中，西德的杜依斯堡炼铜厂具有代表性。该厂用这种方法处理烧渣历史最久，规模也最大，每年可处理二百万吨烧渣[41]。其工艺特点是：烧渣配入8～10%的NaCl，在10层或11层的多膛炉中进行焙烧，最高温度550～600℃，焙烧后的烧渣经润湿后进行渗滤浸出。浸出用的稀酸为烟气用水吸收的产物，含有硫酸、亚硫酸和盐酸，其酸度相当于7%的盐酸。浸出渣称为紫矿，含铁61～63%以及部分$PbSO_4$和AgCl，干燥后加煤混合，在带式烧结机上烧结，烧结块作为炼铁原料。浸出液回收有色金属。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

该厂的主要金属回收率（%）为：Cu 80，Zn 75，Ag 45，Co 50。

南京钢铁厂采用沸腾炉焙烧处理含钴烧渣，根据我国原料的特点，采用较高的焙烧温度和高硫低NaCl的焙烧制度，取得了一定的成绩，已建成生产车间，采用的流程如图2-27所示[42]。

含钴烧渣加入食盐及钴硫精矿（补充硫的不足），由圆盘给料机配料，经鼠笼混合后加入沸腾炉焙烧。焙砂冷却后喷水预浸，然后进行渗滤浸出。浸出液先用脂肪酸萃取除铁铜，然后用烧碱调整pH值使钴镍呈氢氧化物沉淀，沉淀用浓硫酸溶解后再次使铁铜水解沉淀除去，溶液用P-204除锰，净化后的溶液经二次沉钴，第一次沉淀的氢氧化钴煅烧后得氧化钴，第二次沉淀的氢氧化钴溶解除铁后返回一次沉钴工序。

预浸旨在使焙砂润湿和使硫酸钠满足10个结晶水，焙砂形成疏松状态，提高焙砂的透气性，加快溶液通过焙砂的速度，因而对其后的渗滤作业有良好的影响。预浸要求水分均匀，水量适

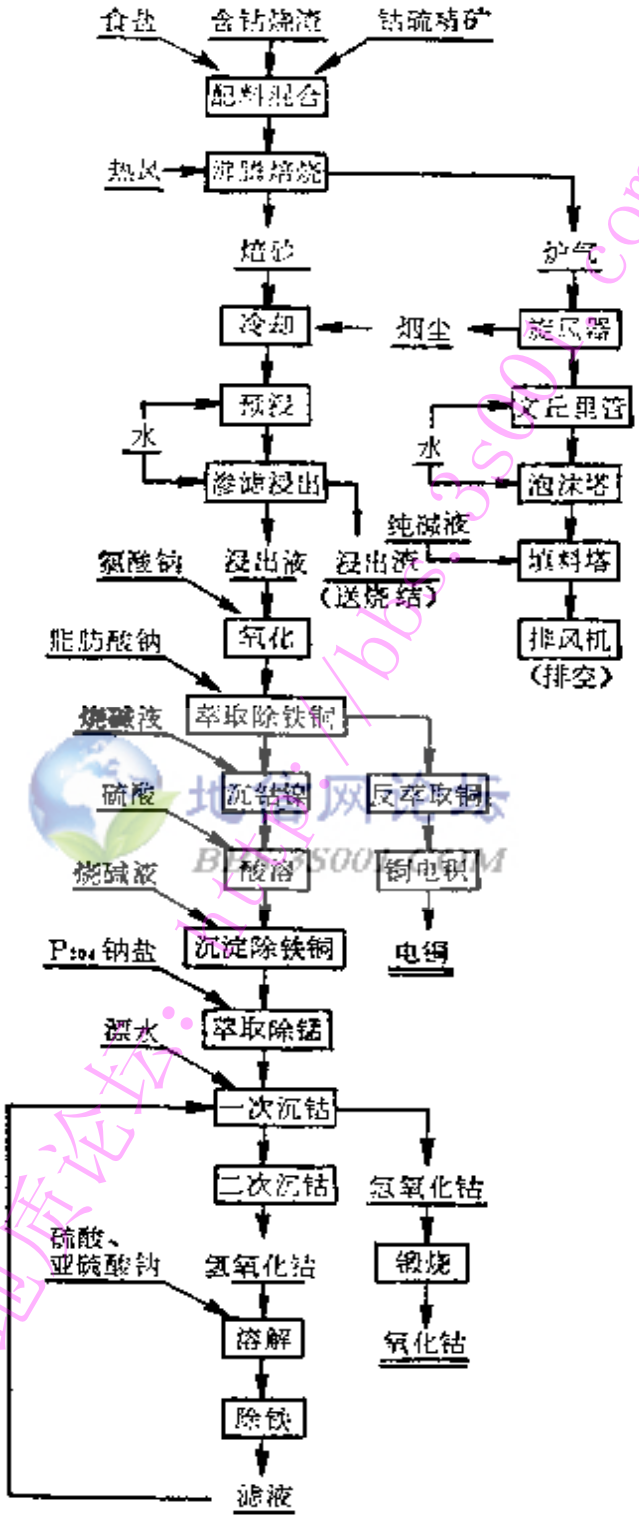


图 2-27　我国烧渣中温氯化焙烧工艺流程

顶级地质论坛：http://bbs.sss001.com/

当，预浸后焙砂含水一般 8～10%。

当焙烧温度为 650℃±30℃，炉料含 S 7～11%、NaCl 5%，空气炉料比 0.7～0.9 标米³/公斤的条件下，焙烧含 Co 0.2～0.35%、Ni 0.1～0.16%、Cu 0.7～1.0%的烧渣，浸出率(1973年)为：Co 81.86%、Cu 83.4%、Ni 60.6%。

试验证明，当焙烧温度降至 600℃左右时，对 Cu、Ni、Co 等的酸溶率无多大影响，而 Fe 的溶出率由 1～2%提高到 3.6～4.6%，溶出的铁为硫酸盐，提高温度有利于硫酸盐的分解，从而可以降低铁的溶出率。

中温氯化焙烧的主要优点是采用价格低廉、来源广泛的食盐作为氯化剂，工艺比较成熟，流程简单而且操作容易掌握。但缺点是此法需要将焙砂全部浸出，浸出液处理量大，有色金属回收率尤其是金、银、铅的回收率往往不够理想，浸出作业对焙砂粒度有一定要求，不便于用这种方法处理粒度过细的矿物原料。对于烧渣的处理来说，中温氯化焙烧与后述的高温氯化焙烧比较，还有两个重要的缺陷：一是烧渣经处理后所得浸出渣仍为粉状，需要经过烧结造块才能够用来炼铁；二是因为中温氯化焙烧通常要加入一定数量的黄铁矿作为配料，以促进食盐的分解，因而浸出渣含硫较高(约为 0.5%)，烧结过程中容易造成 SO_2 对环境污染并降低烧结机产率及烧结块质量。不过，中温氯化焙烧对于含钴烧渣的适应性较强，而用一般的高温氯化焙烧法处理这种烧渣，钴的氯化挥发率往往比较低。

中温氯化焙烧虽然是最早在工业上用来处理烧渣的氯化法，但由于存在上述的一些问题，再加上世界上对炼铁原料的质量要求越来越高，所以这种方法的发展受到了限制，近十年来氯化法的发展已偏重于高温氯化挥发焙烧。

二、黄铁矿烧渣高温氯化挥发焙烧

高温氯化挥发焙烧是将烧渣与 $CaCl_2$ 混合制粒，经干燥后在 1000℃以上的温度下进行焙烧，有色金属氯化并挥发而与 Fe_2O_3 分离。球团矿为炼铁原料，氯化挥发物收集后回收有色金属和氯

化剂。

烧渣高温氯化挥发焙烧在工业上应用的时间不太长，但是由于此法与中温氯化焙烧相比，具有一定的优越性，例如，在焙烧脱除有色金属和硫的同时即可得到适于炼铁的球团矿，不需再经过烧结这一工序，湿法处理量少，有价金属的回收率较高，综合利用程度较好等等，因而受到世界各国的重视，近年来发展迅速。我国自 1963 年起，也在这方面做了大量试验研究工作。

烧渣高温氯化挥发焙烧就其所采用的设备来说，主要是回转窑，但竖炉是最早在工业上用于上述目的的一种设备，下面分别介绍这两种设备及其工艺流程。

1．竖炉焙烧

(1) 以氯化钙作氯化剂的竖炉焙烧：芬兰依玛特勒厂 1952 年曾采用竖炉处理烧渣。该厂的竖炉宽 0.75 米、长 7 米而分成三室。实际上是三座炉子并筑在一起，两座生产，一座检修，设计能力为 120 吨/日，实际产量仅 90 吨/日。该厂运转了 18 个月后就被迫停产了，其原因主要是干式电收尘器和湿法设备防腐蚀未解决，且烟尘粘结在电极上清理困难，再加上处理的是含钴烧渣，钴的挥发率低，经济上不合算。

日本在芬兰依玛特勒厂流程的基础上，于一九六三年在户畑炼铁厂建成月产球团矿 12000 吨的生产厂。该厂有三座竖炉，焙烧带宽 0.65 米，长 6 米分成二室。投产后发现不论是操作上还是球团质量上都存在不少问题，于一九六五年十月改用回转窑焙烧。

我国采用断面为矩形的单室竖炉，热风由位于炉身两侧的燃烧室供给，冷却风受热后不是与焙烧气体一起由炉顶排出，而是从位于火口下面的炉子中部单独引出，称为腰风，这样就避免因大量冷却风上升而降低氯氧比及焙烧带温度，有利于氯化反应的进行。氯化挥发物采用湿式捕集，由旋风收尘器、冲击式收尘器、文丘里管、气液分离器、湍动吸收塔和排风机组成。流程如图 2-28 所示。烧渣喷入 $CaCl_2$ 溶液，在圆盘造球机上造球，湿球团

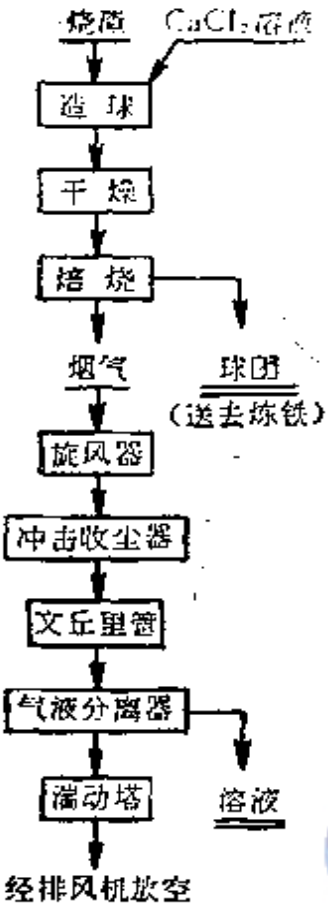


图 2-28 我国竖炉高温氯化挥发焙烧工艺流程

矿用竖式干燥炉干燥，然后在竖炉内进行焙烧，焙烧球团矿冷却后由下部排出，送去炼铁，氯化挥发物和焙烧气体经旋风收尘器除去机械烟尘后用湿式收尘系统捕集氯化物，溶液循环至一定浓度后送去回收有色金属[43,44]。

(2) 以氯气作氯化剂的竖炉焙烧

西德鲁奇化学冶金公司和杜依斯堡炼铜厂合作研究了在竖炉内用氯气作氯化剂的焙烧，于一九六六年建成日处理量为100吨的中间工厂，在此规模下的试验取得了成功[21]。

其主要过程是，烧渣经脱水后，用干式球磨机磨细到40～60%小于40微米，加入1%左右的皂土作粘结剂，混合后润湿至含水8%，在圆盘造球机上喷水造球，粒度10～18毫米，含水12～14%，用带式干燥机干燥，热风温度350～500℃，干球含水≤0.1%，抗压强度10～15公斤/个球，过筛后加入竖炉通氯气进行焙烧。氯化挥发物用湿式收尘系统（由文丘里管和湿式电收尘器组成）收集。焙烧球团矿经冷却后由炉下部排出。冷却风从氯化区下部引出，温度400～500℃，用来干燥湿球团矿。

此流程的特点是，采用的竖炉按其作用可以分为三个区，上部为硬化区，球团从炉顶加入后受到从燃烧室来的1100～1250℃的高温气体加热而固结硬化；然后进入氯化区，在这一区内受到由氯化区下部两侧通入的含Cl_2 5～10%的氯气与空气的混合气体的作用，使球团中的有色金属氯化挥发；下部为冷却区。按最初采用的炉子结构，氯化挥发物与加热气体一起由炉顶排出，进入收尘系统，冷却风单独引出。在操作中发现冷却风不能很好地

与喷入的氯气-空气混合气体分开，于是对竖炉的结构作了改进，借助于自动调整各区压力差的办法使氯化挥发物单独排出，从而加热气体、氯化气体加上氯化挥发物与冷却气体三股气流得以分开。经改进后的竖炉结构示意图如图 2-29 所示。据称仅有 1%的氯化物由炉顶损失。这一改进带来的好处是：(1)氯气消耗大大降低。因为避免了氯化物受加热气体中的氧和水分所引起的氧化和水解作用，从而减少了原来为了使氯化物免受氧化或水解而提高氯氧比所消耗的氯气量，使氯气消耗从原来为理论量的 2～3.5 倍降至 1.3～2.0 倍。(2)减轻了收尘系统的负荷。因为与加热气体分开后，含氯化物的烟气量大大减少，仅为原来气体量的 1/5

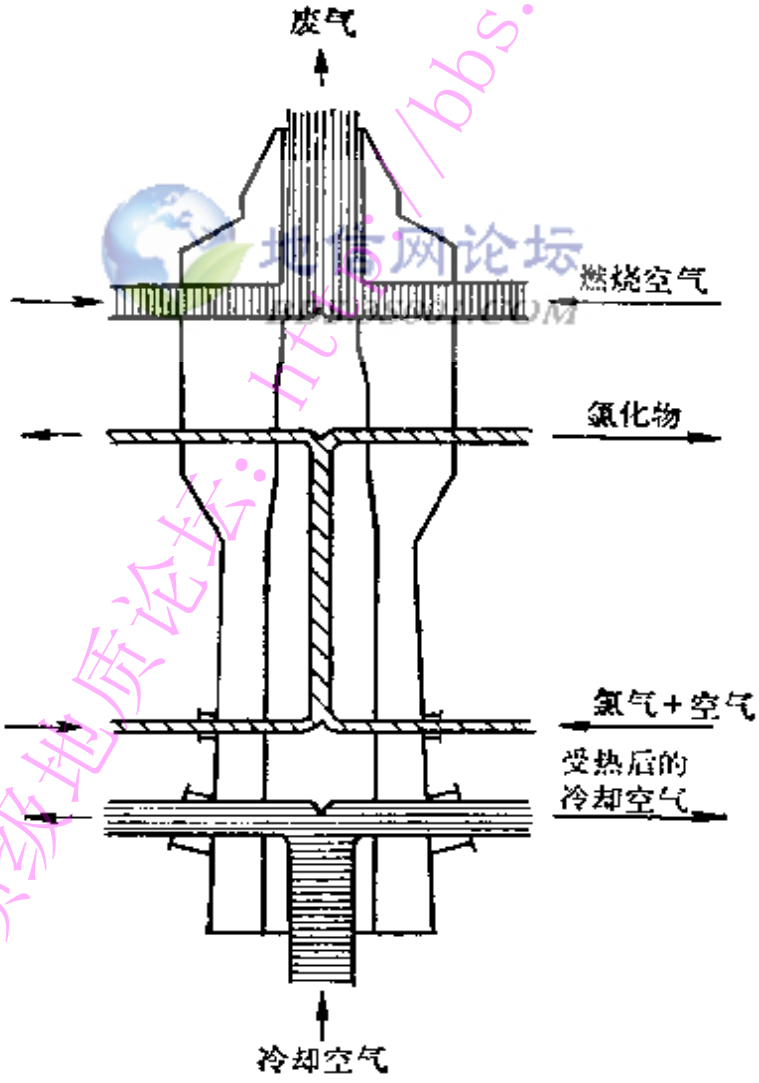


图 2-29　西德杜依斯堡炼铜厂竖炉示意图

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

至1/10。不过，从我们的实践来看，借调整压力差使气流大致分开是可能的，要做到截然分开有困难。

此流程的优点是对原料的适应性强，可根据有色金属含量高低调整供氯量，所以能处理有色金属含量较高的烧渣。例如，当烧渣含 Cu 2.23%，Zn 3.02%，Pb 0.41%，Co 0.05～0.07%，氯耗量为理论量的1.67倍时，焙烧球团矿含Cu 0.015%，Zn0.13%，Pb<0.05%，Co 0.033%，仍能得到满意的挥发效果。由于用氯气而不是用氯化钙作氯化剂，焙烧时不会产生稳定的硫酸钙和砷酸钙，有利于硫和砷的脱除，所以对硫、砷含量较高的烧渣也能适应。缺点是焙烧球团强度较差，难满足大型高炉的要求。提高焙烧温度固然能提高球团强度，但如前所述，金属挥发率反而下降。例如，当 Cl_2 量为理论量的2倍，硬化温度从1120 ℃提高到1150℃时，球团强度从105公斤/个球增加到244公斤/个球，而Zn和Pb的残留量分别从0.1%和<0.05%增高至0.27%和0.08%。可见在一定温度范围内提高焙烧温度使球团强度增加与金属氯化挥发率之间存在矛盾，这种矛盾是由于球团的固结在氯化挥发之先引起的。

2．回转窑焙烧

我国对烧渣回转窑高温氯化挥发焙烧进行了一系列研究工作，试验结果表明，杂质脱除率高，可获得质量良好的球团矿供炼铁。

国外的回转窑焙烧以日本"光和法"较为成功。其工艺流程如图2-30所示[29]。流程包括以下几道主要工序：

(1) 原料预处理　原料预处理的目的是通过混料和磨矿混捏两个作业，提高生球团的强度，供给焙烧炉精料进而提高焙烧球团矿的质量。

混料就是将该厂自产烧渣（经过调湿机喷入浓度为40%的 $CaCl_2$ 溶液及适量的水使其含 $CaCl_2$ 3～4%，水10～11%）与外购烧渣以及回转窑焙烧系统返料，通过定量给料装置、混料皮带和混料仓进行混合，使物料成分一致，$CaCl_2$ 分布均匀，水分波

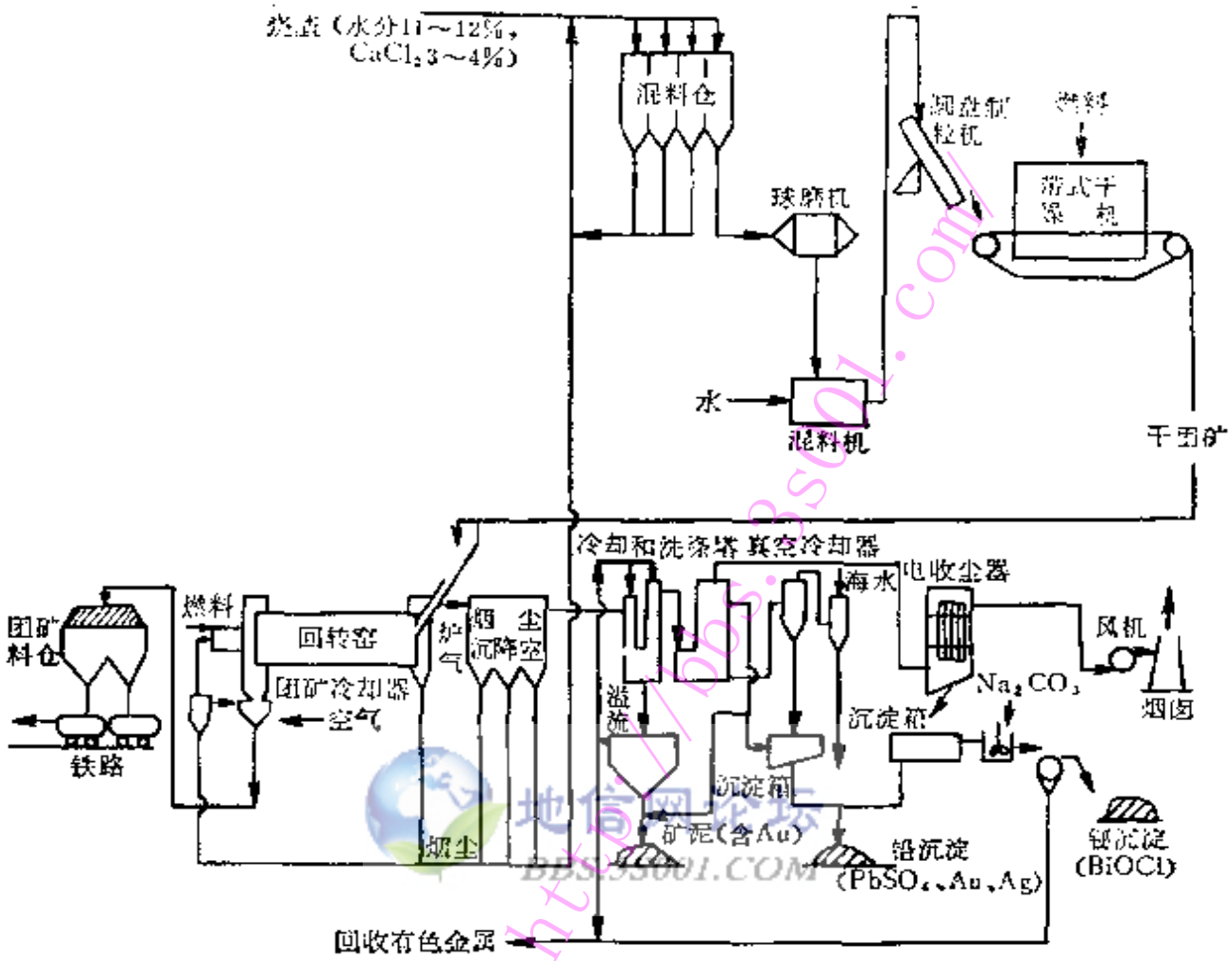


图 2-30 日本户烟厂回转窑焙烧流程

动小。

磨矿是将混合后含水 11～12% 的物料通过润式周边排料球磨机（简称润式球磨机）研磨、混捏以调整烧渣粒度组成，改善烧渣表面形状，提高表面结合能力。

润式球磨机适于研磨水分 11～12% 的物料。球磨机筒体内衬高锰钢或橡胶，在球磨机的端部沿圆周共有九个 340×340 毫米的排料孔，装有锰钢制成的间距为 35 毫米的条筛，防止小于 35 毫米的钢球排出。

经过上述作业带来的好处是，烧渣水分波动范围从 2.23% 降至 1.17%；$CaCl_2$ 波动范围由 1.13% 降至 0.2%；烧渣粒度组成更加合理，球磨前后粒度的比较如表 2-18 所示，生球强度由2.4

公斤/个球提高到6～7公斤/个球；生球含水由17.1%降至13.0%；造球能力提高了20～30%。

表 2-18　　球磨前后烧渣粒度组成

目　　数	+60	+100	+150	+200	+250	+325	−325
磨　前，%	4.1	2.1	0.5	10.3	9.0	14.0	60.0
磨　后，%	0.8	0.8	1.0	4.5	1.6	4.9	86.4

（2）制粒　研磨混捏后的烧渣，经进一步调整水分和$CaCl_2$量后即送去制粒。制粒在圆盘制粒机中进行，制粒过程中喷以少量水，球团粒度为10～15毫米。圆盘直径5米，转速8转/分，倾角45～49°，每台每小时产量25吨。

（3）干燥　干燥在宽3米、长30米的链板干燥机上进行，热风温度200～250°C，干燥时间不少于30分钟，每天处理湿球团矿1000吨，干球团水分小于0.5%，强度为60～70公斤/个球。

该干燥机采用了等速的早庆机构(返回瞬时速度快一倍)的摆式布料机，使料层平整均匀，干燥效果好。

（4）焙烧　采用了两台不同结构的回转窑，一台是窑头至窑尾大小一致，内径2.4米、长28米、坡度3.5%，常用转速0.77转/分，球团产量13吨/时；另一台是窑头大窑尾小，窑头内径3米、长11米，窑尾内径2.4米、长16米，过渡段长2米，总长29米，坡度3.2%，转速及焙烧温度与前一台相同，产量19吨/时。燃料以转炉煤气为主，采用双烧嘴加热，一个加热氧化区，保持温度约1000°C，一个加热固结区，保持温度约1250°C。热耗33～40万千卡/吨球团。为了保护伸入窑内的烧嘴，除用耐热不锈钢制造外，同时采用空气冷却以及涂耐火泥层。

焙烧球团矿的金属挥发率及物理性能如表2-19和表2-20所示。

热球团矿的冷却以竖式冷却器效果较好，每小时鼓入冷却风

表 2-19　　球团金属含量及挥发率，%

元　　素	Cu	Pb	Zn	S	As	Fe	Au，克/吨	Ag，克/吨
干球团含量	0.47	0.18	0.59	0.61	0.05	59.2	0.94	33.6
焙烧球团含量	0.04	0.01	0.01	0.03	0.05	61.5	0.05	7.0
挥　发　率	91.0	92.0	97.0	96.5	—	—	95.0	80

表 2-20　　焙烧球团物理性能

抗压强度 公斤/个球	转鼓指数 +5毫米%	平均粒度 毫米	堆比重 吨/米³	粉碎率 %
400～500	98.5	11～13	2.10	0.5

27000 立方标米，风压 600 毫米水柱，可以使球团矿温度从 1200°C 降至 80°C，冷却风可以利用。约 9000 标米³/时、温度 700～900°C 的冷却风，直接通入回转窑，其余部分由冷却器顶部引出，温度约 350～400°C，用作回转窑的助燃风以及其它用途。

（5）收尘　氯化挥发物用湿式收尘系统捕集，该系统由冷却塔、湍动吸收塔和电除雾器组成。由回转窑排出的烟气温度约 700°C，经冷却塔后降为 70°C，再经湍动吸收塔温度即降至 40°C，进入电除雾器；然后由风机送入脱硫塔回收烟气中的 SO_2，最后排出。

收尘循环吸收溶液可用真空蒸发冷却器、空气冷却塔冷却，或用大池自然冷却。

收尘系统所得溶液的成分列于表 2-21。

表 2-21　　收尘溶液成分，克/升

Cu	Zn	Pb	Fe	$Cl^-_{总}$	SO_3^{2-}
13～15	14～15	1.5～2.5	0.6～1.2	95～110	20～25

（6）收尘产品的处理　用常规湿法处理收尘产品以回收有价

金属和 $CaCl_2$ 溶液，后者返回使用。当挥发率(%)为：Cu 89.8、Pb 94.4、Zn 96.1、Au 96.3、Ag 93.1 时，金属总回收率(%)为：Cu 89.1、Pb 93.4、Zn 93.4、Au 94.4、Ag 85.6。

此流程的优点是有色金属的回收率高，脱硫效果也较好，能产出化学组成和物理性能均优的球团矿。但也还存在一些技术问题，如对烧渣成分有一定限制，目前只适于处理含 S<2%，As<0.1%，Cu、Pb、Zn 总量小于 2.5%，其中 Pb 含量小于 0.2% 的烧渣。Pb 含量主要是从收尘管道堵塞来考虑的，其它元素超过上述规定时，焙烧球团杂质含量会超过炼铁的要求。此外，对 SiO_2 和 FeO 含量也有一定要求。

3．高温氯化焙烧的几个问题

(1) 焙烧前的原料准备与球团强度　不论是竖炉还是回转窑，焙烧炉料均为干球团矿。国内的多年实践经验表明，抓好焙烧前的原料准备、提供高质量的干球团矿，是保证焙烧作业顺利进行的前提，必须十分重视。国外的实践也证明了这一点。日本回转窑高温氯化挥发焙烧之所以取得成功，关键也是在失败的教训下紧紧抓住了焙烧前的原料准备工作，大大提高了干球团矿的强度，从而减少干球团矿入窑（炉）后的碎裂现象。因为，为了获得足够强度的焙烧球团矿，焙烧是在尽可能高甚至接近物料熔点的温度下进行的。如果球团强度不好，入窑（炉）后易粉碎，碎块较球团更易熔结，严重时造成结窑结炉事故。同时，影响气流运动，阻碍挥发物的逸出，使金属氯化物挥发效果变坏。实践表明，在其它条件相同的情况下，回转窑入窑炉料小于 5 毫米的碎块达 5%时，焙烧球团矿残铜 0.08～0.1%，而当小于 5 毫米的碎块少于 1%时，残铜仅 0.04%。

干球团强度的好坏，取决于球团物料颗粒之间吸引力的大小。物料彼此接触紧密，空隙少，引力就大，强度就好；反之，则引力小，强度差。实践表明，将烧渣进行研磨混捏，可以增加比表面积，改善粒度组成，提高亲水性和塑性。从而可以使球团强度显著提高。为了保证获得好的氯化挥发效果和焙烧作业顺利

进行，要求干球团强度不低于 40 公斤/个球。要求这样高的强度，是因为在焙烧过程中，随着温度的升高球团的强度显著降低，在 700～800℃之间，球团的强度降至最低点，然后随温度的升高而升高，如图 2-31 所示。抗压 70 公斤/个球的干球团在上述温度下仅 5～10 公斤/个球。

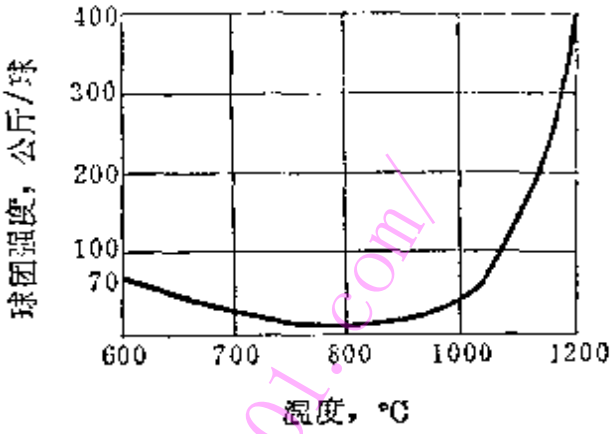


图 2-31 球团强度与温度的关系[28]

球团强度随温度的变化，表现了物料颗粒之间斥力和引力这一对矛盾的斗争和发展。在 800℃以前，球团由于受热膨胀和排出结晶水等，分子引力减小，因此球团强度降低。此后，随着温度的升高，球团内部发生一系列物理化学变化，强度渐增。例如，对成分（%）为 $Fe_{总}$ 55.87、FeO 0.71、SiO_2 10.92、CaO 1.28、MgO 0.61、Al_2O_3 6.06 的赤铁矿球团固结机理的研究表明，900～1000℃时，矿粉颗粒的形状有些圆化，球团强度渐增。温度再升高则发现固态迁移以及赤铁矿晶粒再结晶长大，继而由二元系和三元系组成的 $2FeO\cdot SiO_2$、$CaO\cdot Fe_2O_3$、$2CaO\cdot SiO_2$ 和 $FeO\cdot CaO\cdot SiO_2$ 等低熔点物质熔化，产生液相，体积收缩，引力大大增强，因而强度剧增[43,45]。烧渣球团属于赤铁矿型，显然主要是靠液相产生来提高强度的。

干燥时控制适当的温度对提高球团矿的质量也有好处。温度高固然能提高干燥速度，因而提高生产率，但是由于湿球在干燥时发生体积收缩，当表面的收缩与中心的收缩一致时，球团变得致密，强度增大；而温度太高收缩不一致，就会引起球团破裂，而且还会引起 $CaCl_2$ 分解损失。当然，温度过低，干燥时间长，生产率低也是不希望的。根据经验，干燥温度以 200～250℃左右为宜。

(2) 焙烧温度与气氛　焙烧是整个工艺过程的中心环节，而焙烧作业进行顺利与否，在保证球团矿质量的前提下，很大程度上取决于焙烧温度和气氛的控制。在用竖炉焙烧时，保证温度均匀，避免局部高温，减少边沿与中心的温度差是很重要的。为达到上述目的，要求加热气体有一定的速度，以便具有一定的穿透能力。回转窑的焙烧温度主要由气体温度所决定，但是在 1250℃ 时，球团的温度与气体温度相近，在 1200℃ 以下，球团温度比气体温度低。至于焙烧温度多高合适，主要取决于原料的物理化学性质以及设备特点，一般需要由试验确定，除了要保证有害杂质充分脱除、球团强度好外，还要保证操作顺利进行。对于不同设备，可采用的最高焙烧温度也不完全一样。例如，因为物料在回转窑内和在竖炉内运动的情况不同，回转窑的最高焙烧温度允许比竖炉稍高些。这也是回转窑焙烧脱硫效果和球团强度较竖炉为好的原因。

氧化性气氛是正常操作的必要条件。如果燃料燃烧控制不当，使焙烧气氛缺氧而呈现还原性气氛时，会使铁、铜的高价氧化物还原为低价氧化物或金属铜，而铁的低价氧化物容易氯化而大量消耗了氯化剂，金属铜又很难被 HCl 氯化，加之生成的 FeO 又容易与 SiO_2、CaO 等生成低熔点化合物，数量太多时容易使球团熔结成块，既破坏作业的顺利进行又有碍于有色金属的氯化和挥发。例如，当含 FeO 高于 10%时，含 Cu 0.4% 的烧渣只能降至 0.1～0.2%，这与上述原因是有关的。当然，为了避免氯化物氧化，过强的氧化性气氛也是不希望的。

(3) 关于砷的脱除　有些烧渣除了含有色金属外还含有一定数量的砷，而砷是一种对钢铁性质很有害的一种杂质，必须在炼铁前把它除去。

在有充足的氧存在下焙烧硫铁矿时，砷可能形成两种氧化物 As_2O_3 和 As_2O_5，前者沸点 460℃，易挥发；后者则挥发性很低而且容易与 CaO 和 Fe_2O_3 反应生成相应的砷酸盐。烧渣中存在着大量的 Fe_2O_3，所以砷主要是以砷酸铁($FeAsO_4$)的形态固定下来。

基于 As_2O_3 易挥发这一性质，必须创造条件使 As_2O_5 或 $FeAsO_4$ 转化为 As_2O_3，才有利于砷的脱除。

As_2O_5 在高温下（例如在 800℃ 以上）是不稳定的，会分解为 As_4O_6 而挥发（As_4O_6 是 As_2O_3 的二聚分子，在 25～900℃ 温度范围内稳定存在）。有还原剂存在时，更有利于 As_2O_5 分解为 As_4O_6。虽然 $AsCl_3$ 的沸点很低，仅 122℃，但也只有在还原性气氛下氯化反应才能够比较容易进行。

砷酸铁在高温下也是不稳定的，在 950℃ 以上可按下式分解

$$4\ FeAsO_4 \rightleftharpoons 2\ Fe_2O_3 + As_4O_{6(气)} + 2\ O_2 \qquad (2\text{-}77)$$

所以当物料中没有 CaO 存在时，温度升高到一定程度后就能使砷脱除。这也是使用气态 Cl_2 或 HCl 作氯化剂时不会遇到脱砷困难这一问题的原因。

但是，当物料中有 CaO 存在时，会发生如下反应：

$$3\ CaO + As_2O_5 = Ca_3(AsO_4)_2 \qquad (2\text{-}78)$$

生成的砷酸钙是非常稳定的，甚至在回转窑焙烧的 1250℃ 的高温下，也很难使它离解，此时只有还原性气氛才能降低其分解温度。然而，业已指出，有色金属特别是铜的脱除要求气氛中含有一定数量的氧，所以这两者是相矛盾的。如控制弱还原气氛，使气氛中含 $O_2<1\%$，有可能使铜、砷同时脱除，但是这种条件要保证焙烧作业的顺利进行相当困难，只要操作上控制稍为不当，便容易引起炉料结块，要在工业上实际应用，还有待努力。

鉴于在用 $CaCl_2$ 作氯化剂时，想在焙烧过程中使砷和有色金属同时脱除有困难，鉴于在未生成砷酸钙前简单焙烧或添加还原剂焙烧就可以使砷脱除，所以目前对含砷烧渣一般采用两步脱除的办法，即在氯化焙烧前先脱砷，然后氯化焙烧脱除有色金属。例如，罗马尼亚含砷 0.6% 的烧渣即拟用两段法处理。其过程是先将烧渣干燥、调湿后配入 3% 的粉煤制粒，在回转窑焙烧脱砷，焙烧温度为 1000℃，然后将脱砷后的烧渣氧化，将团粒破碎再进行氯化处理。我国对含铜、砷褐铁矿也采用类似的办法处理，脱砷和脱铜效果都很好。虽然这种办法在技术上可行，但

显然不是理想的。在氯化焙烧过程中同时使有色金属和砷脱除，仍然是今后值得研究的一个重要课题。此外，也有人研究在硫铁矿沸腾焙烧时控制空气的给入量使砷脱除，尽可能降低产出烧渣的含砷量。

4．氯化挥发物的捕集

高温氯化挥发焙烧的烟气除含有较大量的 N_2、CO_2、O_2 和 H_2O 外，还含有少量的有色金属氯化物、HCl、Cl_2 和 SO_2、SO_3 等气体。后者数量虽然不多，但是它们是有经济价值而且又是有害的气体，尽量把这些气体收集下来是很重要的。它既关系到原料综合利用程度和经济效果，又关系到劳动卫生、环境保护等问题。注意综合利用，防止环境污染，是我们发展社会主义工业的一个原则。

氯化挥发物烟尘的特点是细小，具有吸湿性且大部分易溶于水。对于这种氯化物烟尘，可采用干式或湿式收尘器捕集。

干法收集氯化物虽在氯化法生产四氯化钛的过程中成功地使用，但是对有色金属氯化物的捕集却多是不成功的。芬兰依玛特勒厂曾采用干式电收尘器捕集氯化物烟尘，我国也对干式电收尘器进行过试验，均发现电极及外壳钢板腐蚀严重，而且烟尘粘结在电极上，清理甚为困难。西德鲁奇化学冶金公司在中间工厂中曾试用过陶瓷管滤尘器，也发现类似的问题。我国某厂用玻璃纤维布袋捕集烧渣回转窑高温氯化挥发物，收尘效率可达 96～97%，但运转时间不够长，问题未充分暴露，而且布袋的寿命也有待进一步提高。

因为氯化物大多易溶于水或易为液雾、液滴所吸附，故有利于采用湿法捕集。国内外烧渣高温氯化挥发烟尘的捕集多采用此法。一般采用冲击式收尘器或文丘里管（如我国和西德）以及无填料淋洗塔、湍动吸收塔（如日本）将金属氯化物和酸雾洗涤吸收下来。为了除去机械烟尘以免污染湿法收尘产物，需在湿式收尘系统之前安装旋风除尘器或沉降室。根据国内外多年的实践经验，采用沉降室更为稳妥，因为旋风收尘器易为烟尘吸湿堵塞。

冲击式收尘器或文丘里管对于强化收尘作业或烟气的冷却降温过程是较好的收尘装置，但对于设备制作材质的要求比较严格，且文丘里管的压力降较大。经循环溶液喷淋后的烟气，国外多采用电除雾器使气液分离并捕集难溶性 $PbCl_2$。电除雾器造价贵，但对于提高系统的收尘效率及减轻排风机的腐蚀有利。我国多采用旋风器进行气液分离，随后尾气酸雾捕集装置尚处于研究之中。尾气中 SO_2 的吸收，目前多用无填料的石灰乳淋洗塔。

湿法收尘系统中，循环吸收溶液的冷却是维持系统热平衡从而达到增多溶液循环次数以提高有色金属含量的重要问题。可供选择的冷却设备有管（或板）式热交换器、真空蒸发冷却器、空气冷却塔和大池自然冷却等，各有其优缺点。使用管（或板）式热交换器，必须注意铅盐结晶堵塞溶液通道的问题。

湿法收尘也还存在一些问题，例如管道堵塞和设备防腐蚀比较困难等。为了防止管道堵塞，对烧渣含铅量有一定的限制，至于设备的防腐蚀，近年来已得到较好的解决（见第六章），已不是不能克服的障碍了。实践证明，用湿法捕集氯化挥发物烟尘是行之有效的，对于 $GaCl_2$ 的再生回收也是有利的。当然，现有的湿法收尘流程并非十全十美，还有待在今后长期的生产实践中使之更加完善。

5．收尘溶液的处理

湿法收尘系统得到两种产物，即收尘溶液和沉淀物（所谓尘泥）。烧渣中的铅、金、银部分地富集在沉淀物中，其处理并不很困难；烧渣中其它的有色金属则主要进入收尘溶液，其成分随原料成分而异，以日本尼崎厂为例，所得收尘溶液成分列于表 2-22。

表 2-22　　收尘溶液成分，克/升

组　分	Cu	Fe	Pb	Zn	Co	Mn	Cl	Cd
含量	15.5	2.5	2.1	17.5	0.11	0.13	120	23ppm

从收尘溶液中分离提取金属，常用的方法是中和水解法。

氯化物溶液在使用中和剂条件下水解时，一般按下式进行：

$$(x+y)Me^{n+}+nxCl^-+nyOH^-\rightleftharpoons xMeCl_n\cdot yMe(OH)_n \quad (2\text{-}79)$$

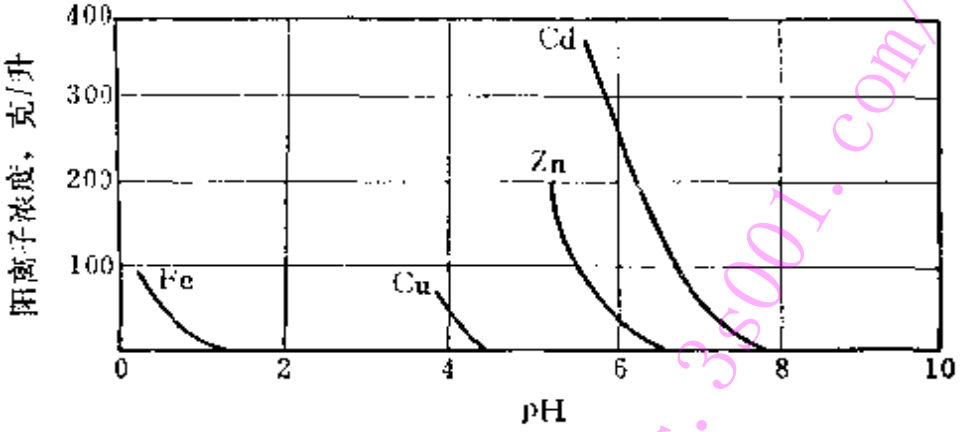


图 2-32　硫酸盐溶液中金属离子平衡浓度与 pH 的关系

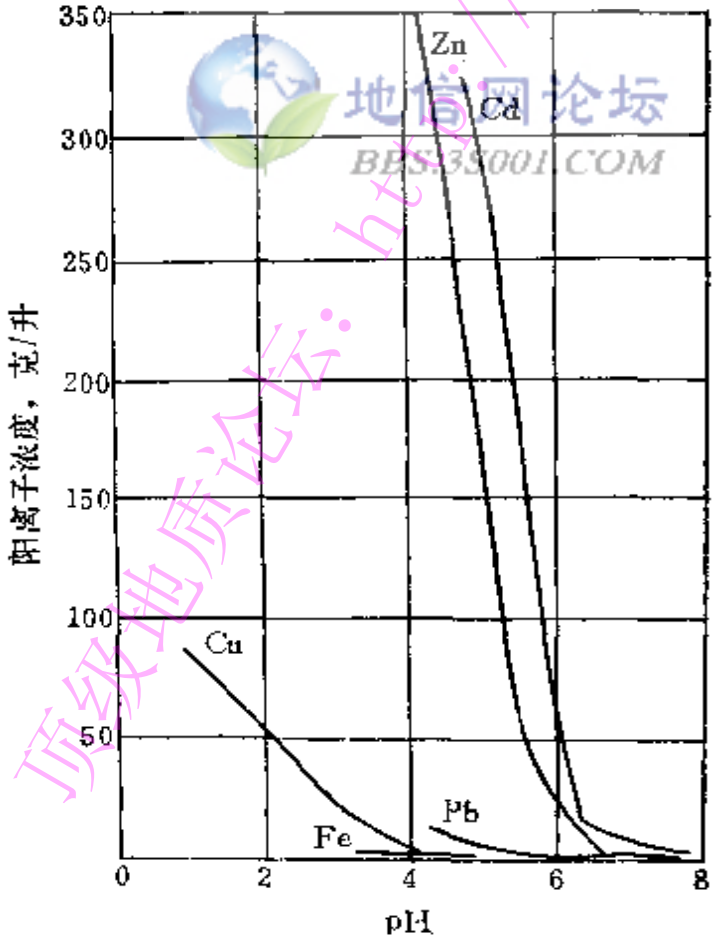


图 2-33　氯化钠溶液中金属离子平衡浓度与 pH 的关系

地信网论坛 BBS.35001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

x、y 为系数，n 为阳离子价数。由上式可见，水解产物为碱式盐。

曾经有人对 $MeCl_n$-Me_nO_m-NaCl-H_2O 系的水解反应进行了研究[46]。对 $ZnCl_2$ 而言，当溶液 pH 值为 4.2～7.4 时，所得平衡固相组成为 4 $ZnClOH \cdot 2\ Zn(OH)_2 \cdot H_2O + ZnO$；对 $CuCl_2$ 而言，当溶液 pH 值为 2.2～2.7 时，水解产物是 2 $CuClOH \cdot x\ H_2O$，pH 值为 3.1～5.05 时是 2 $CuClOH \cdot 2\ Cu(OH)_2 \cdot x\ H_2O$；对 $FeCl_3$ 而言，pH 值为 0.85～3.3 时，水解产物是 0.5 $FeCl_3 \cdot 5\ Fe(OH)_3 \cdot 2\ H_2O$，当溶液 pH 值为 4.6～6.9 时，水解产物基本上是 $Fe(OH)_3$。

由金属离子平衡浓度与 pH 值的关系曲线（图 2-32、2-33、2-34）可见，无论在硫酸盐或氯化物水溶液中，金属离子水解的先后顺序基本上相同，仅水解反应进行完全的 pH 值略有变化。

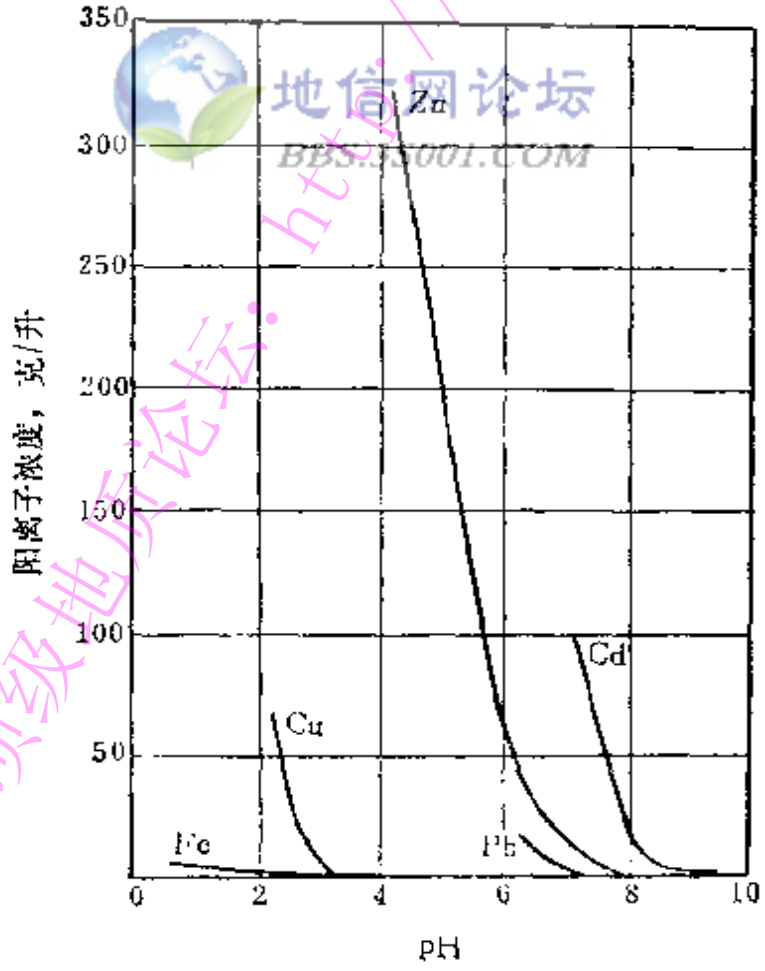


图 2-34　氯化物溶液中金属离子平衡浓度与 pH 的关系

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

而氯化铁在氯化钠溶液中水解的特殊行为可能是因为氯化铁比其它氯化物与氯化钠络合的能力较小而造成的。

应当指出，氯化物溶液水解时，产物中含有大量的结合氯，如从氯化锌溶液水解沉淀锌时，第一段水解沉淀产物中含氯量高达10%左右。根据经验，这种氯通常很难用一般的洗涤方法洗脱，这是在考虑最终产品方案时必须注意的问题。

中和水解法虽然有分离不彻底、水解产物不纯净以及需要进行液固分离等缺点，但此法简单易行和成本低廉，对于烧渣处理来说还便于回收氯化钙，故尚为人所乐于采用。日本现有每小时处理溶液量达15立方米的生产车间，其原则生产流程示于图2-35。

先将含铜溶液用－3毫米的碳酸钙粉中和至pH为1.0，产出250微米以上、粒度均匀的石膏，可用于生产含SO_3 45%、水分7%左右的石膏板出售。回收铜是用转鼓进行铁屑置换，产出含铜为75%左右并含有金、银、铋的海绵铜，送冶炼厂处理。铁屑用量为铜量的1.1倍。置换后溶液含Fe^{2+} 15～20克/升，以N_2O_3作触媒，用空气氧化，并加入碳酸钙粉将pH值调至3.5～4.0，使铁呈氢氧化铁沉淀析出。然后通Cl_2氧化除Pb、Co、Mn，通Cl_2量以控制氧化还原电位为900毫伏为准，同时自动控制加入的石灰乳量，以保持pH值为5.5，完成沉淀操作。沉淀物过滤性良好，水洗干燥后作为釉药。为了回收溶液中的锌，采用了两段中和水解法，第一段加入0.8当量的特级消石灰，使pH值升高至7.0以回收一次沉锌产物，洗涤干燥后用浓盐酸溶解，制成50%的$ZnCl_2$溶液出售。然后将pH值提高至10使锌完全沉淀，所得粗$Zn(OH)_2$返回作除铁的中和剂。为避免石灰乳中夹杂的镁在系统中循环富集，一部分返回至焙砂中进行挥发处理。脱锌液用硫化法沉淀镉，含量可降至0.01 ppm以下，用含镉5%的硅藻土过滤，沉淀物用盐酸浸出、锌粉置换，最后产出海绵镉。沉镉后的溶液即为稀$CaCl_2$溶液，一部分用焙烧球团矿的冷却风（热量4×10^6千卡/时）在浓缩塔中蒸发至含35%$CaCl_2$

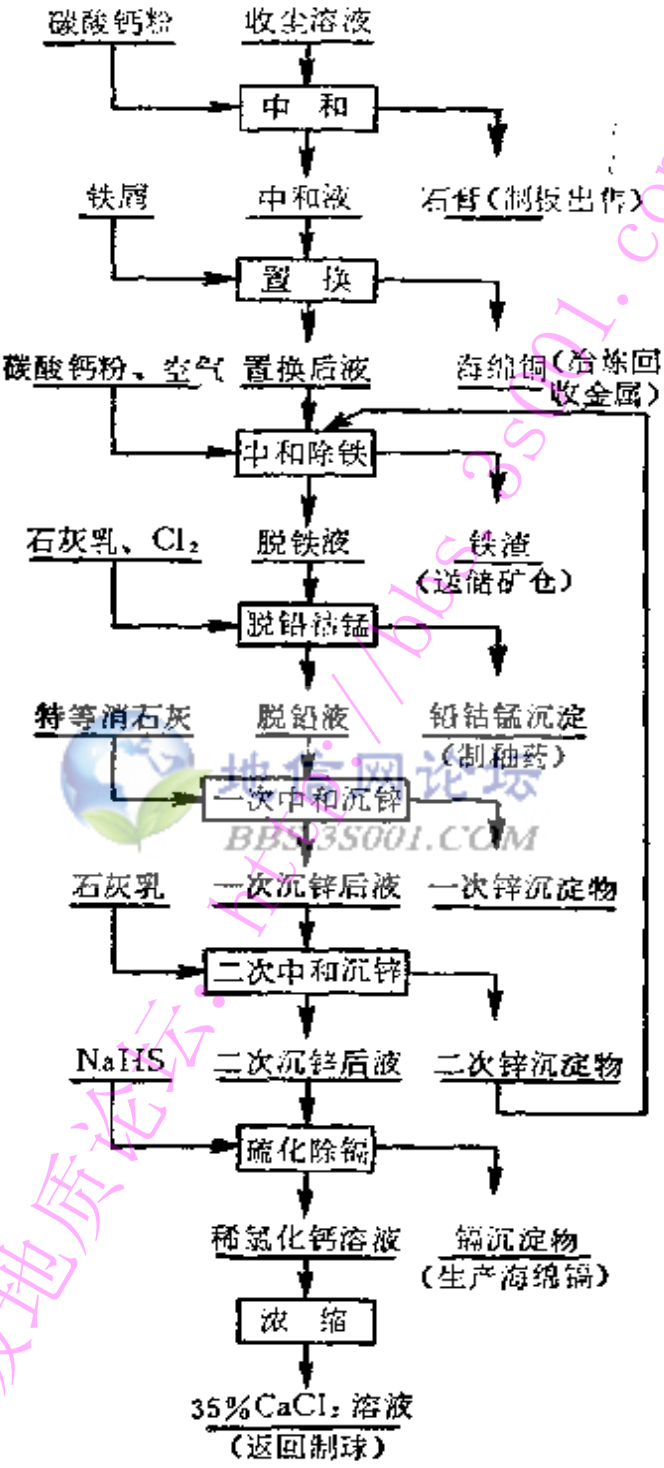


图 2-35 日本尼崎厂收尘溶液处理原则流程[47]

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

的溶液；另一部分直接喷洒在沸腾炉排出的烧渣上，既可防尘又可利用烧渣的显热。

在上述条件下，整个流程中铜、锌的回收率分别为90%和96%，$CaCl_2$的返回利用率也可达89%。

在锌的产品方案上，日本户畑厂采用生产纯氢氧化锌方案，尼崎厂也曾试验过该方案。为了脱氯，氢氧化锌必须用NaOH溶液洗涤，经济上不合算，因而尼崎厂改为生产氯化锌。为了提纯氯化锌，先用硫酸除去石灰，再用氯化钡除去过剩的硫酸，用氯气氧化除钴，加氯化铜进行锌粉置换除镍，最后可得纯白色的产品。

6．焙烧设备的比较和选择

工业上应用的焙烧设备是回转窑和竖炉。

竖炉是高温氯化挥发焙烧中研究最早的一种焙烧设备，这并非偶然，因为竖炉很早就在磁铁矿球团的焙烧中广泛使用。它具有基建投资少，易上马，生产率和热效率较高，易密封，易于调节温度和气氛等优点。但是炉料在炉内自然分级，下料速度不均匀，烧渣球团全部靠外热，因而温度沿竖炉横断面分布不均匀，容易产生过烧和烧不透的现象，限制了风口区对宽不能过大，影响单台生产能力的提高。由于不能采用较高的焙烧温度，当用氯化钙作氯化剂时，脱硫效果欠佳，焙烧球团强度也较差，不符合大型高炉的要求。但是，由于它有上述的优点，而且只要提高干球团矿的质量，防止粉料入炉，采用合适的焙烧温度，避免出现还原性气氛等，还是可以保证焙烧作业顺利进行的，所产出的球团矿也能满足中、小型高炉的要求，所以，对于发展地方钢铁工业还是有利的。此外，当用氯气作为氯化剂时，由于设备密封性较好，也有一定的优越性。

回转窑用于氯化焙烧的时间不长，但却是一种成功的焙烧设备，目前已在工业上普遍采用。虽然这种设备的基建投资较高，生产率和热效率较低，但易于控制所需温度和气氛，能够采用较高的焙烧温度，对脱硫及提高焙烧球团矿强度有利。实践证明，

当杂质含量在一定范围内时，可以获得化学成分和物理性能兼优的球团矿，能满足大型高炉的要求，而且回转窑单台生产能力较大，适于大型生产厂使用。

7．研究中的高温氯化焙烧工艺

虽然回转窑高温氯化焙烧已在工业上大规模应用于处理烧渣，但正如前面所指出的，这种方法并非十分完善，仍有许多问题有待人们去研究解决。在高温氯化焙烧的领域内，不同工艺流程的探讨仍在进行。展望未来，高温氯化焙烧工艺一定会更加完善。下面将正在研究中的烧渣高温氯化挥发焙烧流程作一简单的介绍。

（1）以氯气作氯化剂的沸腾焙烧　意大利在 60 吨/日的中间工厂中采用如图 2-36 所示的流程成功地进行了试验。

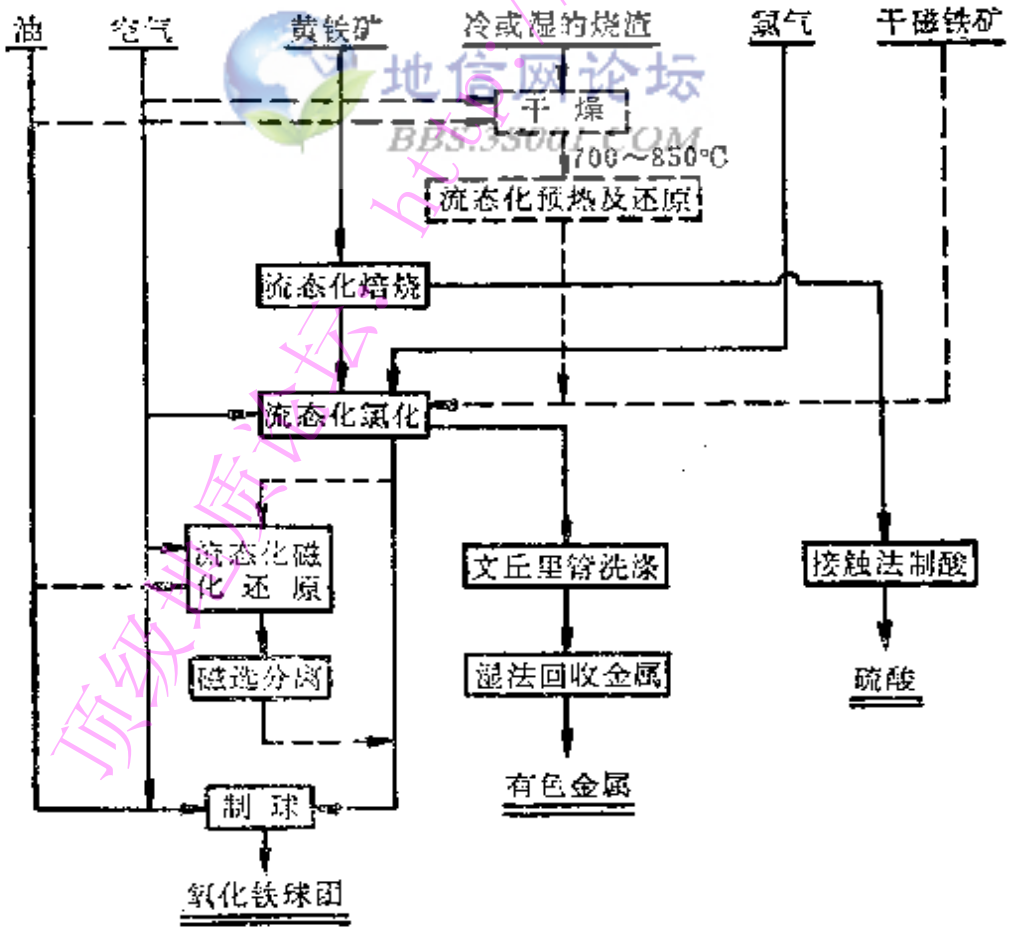


图 2-36　氯气沸腾氯化挥发流程

湿烧渣经干燥后在沸腾炉中进行预还原处理，使 Fe_2O_3 部分转变成 Fe_3O_4，或者控制黄铁矿沸腾焙烧的条件产生部分 Fe_3O_4. 然后在另一座沸腾炉内通入氯气进行氯化挥发焙烧，氯气量为化学计量的 125～140%，氯气-空气流速为 0.3～0.5 米/秒，温度为 900～980°C，无需外加热，靠 Fe_3O_4 氧化放出的热来维持，以免燃料燃烧产生的水分使氯化物水解。氯化挥发效果见表 2-23。

表 2-23　　金属氯化挥发效果，%

元　素	Fe	Cu	Zn	Pb	As	S	Au克/吨	Ag克/吨
烧　渣	57.3	0.79	3.30	1.59	0.60	1.83	0.5	49.1
氯化后	64.1	0.04	0.06	0.05	0.05	0.02	痕量	4.8

在上述流程中，砷的大部分在还原阶段脱除。氯化阶段砷的脱除受氯化气体中氧浓度的影响，含 O_2 高对脱砷不利。例如，当废气中 O_2 含量为 0.8%时，As 从 0.33%降至 0.028%，当废气中 O_2 含量为 3.2%时，As 仅降至 0.09%。

（2）以氯化氢作氯化剂的沸腾氯化　法国欧洲工业设备公司利用 HCl 在两座串联的沸腾炉中进行氯化。烧渣先在沸腾炉中进行预处理，保持氧化性气氛脱硫，然后在两座串联的沸腾炉内保持还原性气氛，通入 HCl 气体使有色金属挥发。HCl 由第二座氯化炉中加入，然后进入第一座氯化炉；物料则由第一座氯化炉加入到第二座氯化炉。铁呈磁性氧化铁产出，可以进行磁选以提高烧渣铁品位。

瑞典也在中间工厂规模中用 HCl 作氯化剂进行了类似的试验。

这些工厂的试验都选用了沸腾炉作氯化反应器，而且用的都是气体氯化剂，这不是偶然的巧合，而是因为沸腾炉作为一种焙烧设备有其优越性。例如，固体物料与氯化气体之间能很好地接触，特别是在使用气体氯化剂的情况下尤其如此，有利于氯化反应的进行，转化率高；有利于氯化气体和挥发物的扩散，使过程

得到强化；投资少，生产效率高；温度和气氛易于控制等。其缺点是烟尘率高，热效率较低，但上述两种工艺方案均是处理灼热的烧渣，能够有效地利用了烧渣的显热，因而在热利用方面仍然比较合理。

第五节　高钛渣和菱镁矿的氯化焙烧

一、高钛渣的氯化焙烧[9,49,50]

钛冶金中使用的主要原料为钛铁矿，其中含 TiO_2 约 45%，$FeO+Fe_2O_3$ 约 50%，此外还有 SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO、MnO、V_2O_5 等。为了提取钛，目前在工业上是先经电弧炉还原熔炼得生铁及高钛渣(含 TiO_2 90% 以上)，再将高钛渣氯化成 $TiCl_4$，后者经精馏提纯后用镁或钠还原得金属钛。因此，高钛渣的氯化过程是钛生产的重要环节之一。目前国内外半工业试验成功的钛铁矿的选择氯化脱铁，若在工业上应用，将可取代电弧炉还原熔炼过程，这更加突出氯化过程在钛生产中的作用。此外，使钛铁矿中的 Fe 和 Ti 全部氯化成 $FeCl_3$ 和 $TiCl_4$，然后使 $FeCl_3$ 选择性氧化成 Fe_2O_3 和 Cl_2 的方法也是很有前途的。

高钛渣的氯化有焦化团块的竖炉氯化和沸腾氯化两种。在无产阶级文化大革命中，我国试验成功了高钛渣的沸腾氯化新工艺，并迅速取代了四十年代的竖炉氯化。沸腾氯化可省去制团和焦化工序，而且炉子单位面积的生产能力要高得多。其生产流程如图 2-37 所示。

主要工艺过程如下：

1．原料准备

过程所用的原料有高钛渣、石油焦及氯气。高钛渣含 TiO_2 90～95%，SiO_2 1.5～3.0%，Al_2O_3 1～3%，要求 $CaO+MgO<1\%$。石油焦含固定碳>84%，挥发分 8～12%，灰分<5%，$H_2O<1\%$。一般按高钛渣:石油焦=100:30～40（重量）进行配料(使碳量相当于超过理论量的 5～25%)，在破碎机内将大块石油焦粉碎并将炉料混合，然后进行空气分级，细粒在旋风收

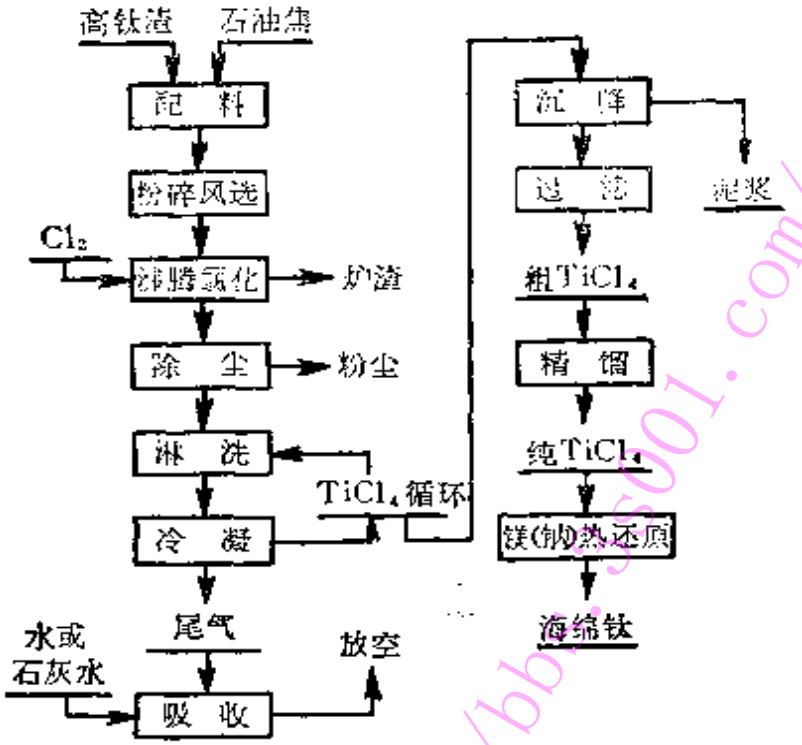


图 2-37　高钛渣沸腾氯化流程图

地信网论坛 BBS.3S001.COM

尘器内收集进入料仓，粗料返回破碎。空气分级为沸腾炉作业准备了均匀流态化的炉料，方便地解决了高钛渣与石油焦两者重度不一，粒度需要相应配合的问题。入炉混合料一般－140目占80～85%，含碳量 20～25%，经过回转窑干燥或经螺旋加料器上电感加热后，含水量降到 0.5%左右。

氯气为 99.5%以上的工业液氯。使用时钢瓶直接接上一蛇管挥发器，蛇形管外用 90°C左右热水加温，出来的氯气再经缓冲罐(罐内压力 2～4.5 公斤/厘米^2)、流量控制仪及锐孔流量计进入炉内。

2. 沸腾氯化

国内采用的沸腾炉型多为带扩大段的圆柱形，其沸腾段与扩大段断面比为 1:16～1:22，气流速度在扩大段大为降低，使粉尘中的 TiO_2 有充分时间进行氯化反应，并降低机械烟尘率。氯气分布板有锥形和平板形两种，开孔率一般为 0.8～1%。主要技术经济指标如下：

空塔直线速度	0.12～0.18米/秒
床层压降	100～120毫米汞柱
炉顶正压	30毫米水柱
炉温	700～800℃
渣率	7～10%
渣含 TiO_2	0.8～1.6%
尾气含氯	0.21～0.61%
氯气利用率	81%
氯气单耗	0.99～1.09吨/吨 $TiCl_4$
钛实收率	86.6%

3．收尘及冷凝

高钛渣经沸腾氯化处理后，钛以 $TiCl_4$ 形态挥发出来，离炉烟气除含有 $TiCl_4$ 外还有其它氯化物($FeCl_2$、$FeCl_3$、$SiCl_4$、$MnCl_2$、$VOCl_3$、HCl 等)、未反应的 TiO_2、C 及反应后的残渣。为了冷凝回收其中的 $TiCl_4$，必须先将烟尘除去。通常采用两个或三个串联的隔板收尘器。第一收尘器控制温度 200～300℃，第二收尘器控制温度 150～190℃；用三个收尘器则分别为 300、220 及 150℃(接近 $TiCl_4$ 露点)，第三收尘器可人工保温及降温。隔板收尘器总收尘率可达 90%以上；其中 2/3 在第一收尘器内捕集，尘渣含 Fe 在 18%以上，含 Mn 10%以上，含 Ti 1.5%左右。经过除尘的气体再经两组串联的用冷 $TiCl_4$ 喷淋的淋洗塔，第一淋洗塔温度为 30～40℃，第二淋洗塔为 20℃左右。一般有 70～80% $TiCl_4$ 在淋洗时回收。经过淋洗后的气体，再进入两个用冰冻盐水(－15℃)进行冷却的列管冷凝器，冷凝器的温度分别为 5℃ 左右和＜0℃。至此，气体中的 $TiCl_4$ 已基本冷凝下来。

4．粗四氯化钛的精馏

粗 $TiCl_4$ 先进入浮伐塔脱除低沸点(57℃)的 $SiCl_4$。浮伐塔有 25～31 层塔板，以加料口分为上、下两部分。下部为提馏段，作用是除去液体 $TiCl_4$ 中易挥发的 $SiCl_4$；上部为精馏段，作用是使塔顶获得的低沸点 $SiCl_4$ 尽可能纯净。浮伐塔塔底温度控制在

140～150°C，中段加料部分的温度为 130°C，塔顶的温度为 100～110°C。塔内压力底部为 20～40 毫米汞柱，顶部为 10～20 毫米汞柱。热源由蒸馏釜的电热器供给。

预热到 130°C的粗 $TiCl_4$，加入到塔内后在加料口的塔板上与精馏段回流液汇合，逐层下流至蒸馏釜中加热，使其以蒸气形态进入浮伐塔内进行精馏。上升的蒸气与上层塔板的液体接触，温度降低，沸点较高的 $TiCl_4$ 很快冷凝成液体，冷凝时放出的凝结热加热上层塔板的液体，使该层液体中的 $SiCl_4$ 蒸发，并与下层来的 $SiCl_4$ 一起上升到更上一层塔板。塔板上过多的液体由回流管流回下层再行蒸馏。这样经过多层的反复重蒸步骤，液体中低沸点的 $SiCl_4$ 向上集中并进入冷凝器凝结成液体 $SiCl_4$，由放出口放出。沸点较高的 $TiCl_4$ 则回流到塔的最下层集中，送往下一步脱除较 $TiCl_4$ 沸点为高的杂质。

脱除 $SiCl_4$ 后的 $TiCl_4$ 流入铜丝塔的蒸馏釜中，用电加热器加热，产生的蒸气进入铜丝塔。铜丝塔的作用是除去与 $TiCl_4$ 沸点很接近的 $VOCl_3$ 及其它高沸点杂质。塔内充填着用纯铜丝绕成的球，其主要作用是使 V^{5+} 还原为 V^{4+}，其反应如下：

$$2\,VOCl_3 + 2\,Cu = 2\,VOCl_2 + Cu_2Cl_2 \qquad (2\text{-}80)$$

生成的 $VOCl_2$ 和 Cu_2Cl_2 沸点较高。塔内的温度控制在 $TiCl_4$ 的沸点(136.4°C)以上，实际操作中塔底温度控制为 142°C，塔顶为 140°C。塔内压力控制在 10 毫米汞柱。在操作温度下 $VOCl_2$ 与其它高沸点杂质一起留在铜丝塔内而与 $TiCl_4$ 分离。$TiCl_4$ 蒸气在冷凝器内凝结成无色的 $TiCl_4$ 液体，含 Si≤0.04%，Fe≤0.001%，V≤0.001%，可供金属热还原法生产金属钛或作其它用途。

由于上述除钒过程要消耗价格较高的纯铜丝，所以国外目前广泛采用 H_2S 气体代替铜使 V^{5+} 还原为 V^{4+}，H_2S 的用量还应考虑 $FeCl_3$ 的还原，适当过量。

其工艺过程是首先将粗 $TiCl_4$ 放入除钒器中，在 80～100°C 的温度下向除钒器中通入 H_2S，使 $VOCl_3$ 转变成 $VOCl_2$，每 20～30 分钟排料一次。由除钒器出来的母液进入蒸发器，蒸发后的

残渣含 $TiCl_4$ 20～30%，每 40～60 小时出渣一次，排出的残渣再进入螺旋蒸发器，进一步蒸发其中的 $TiCl_4$。螺旋蒸发器排出的残渣送去回收钒或用石灰处理后丢弃。除钒器和蒸发器的夹层通入液体加热介质。由蒸发器和螺旋蒸发器挥发出来的 $TiCl_4$ 蒸气经冷凝器凝结成 $TiCl_4$ 液体，然后送去精馏。精馏过程有两个浮伐塔，分别脱除低沸点和高沸点的杂质。

5．四氯化钛的金属热还原

四氯化钛的金属热还原有镁热还原和钠热还原两种工艺流程。

镁热还原是在间歇作业的竖式反应罐内进行，反应罐要求严格密封。整个还原过程是在氩气保护下进行，氩气保持正压。装入镁锭的反应罐温度升至 850°C左右开始加入 $TiCl_4$ 进行还原，还原过程温度控制在 840～920°C。还原过程是强烈的放热反应，不需外加热。反应罐温度主要通过控制 $TiCl_4$ 的加入速度来调节。罐内压力保持在 200～250 毫米汞柱。$TiCl_4$ 的加入速度根据反应快慢情况来控制，反应初期和后期反应速度较慢，加料速度相应要慢一些。停止加料后在 850～920°C下恒温 1～2 小时，然后停炉冷却。还原过程中定期放出 $MgCl_2$ 送去电解。还原所得海绵钛含钛仅 55～65%，还夹杂有 20～30% 未反应的镁和 10～15%的 $MgCl_2$，上述杂质用真空蒸馏法脱除，或用稀盐酸浸出除去。

镁热还原法的缺点是反应产物不纯，需经真空蒸馏或盐酸浸出脱除杂质；过程是间歇性的，生产率低，难实现连续化。

$TiCl_4$ 的钠热还原可分为一段还原法和两段还原法。后者是先加入还原所需钠量的一半，使 $TiCl_4$ 逐级还原为 $TiCl_3$ 和 $TiCl_2$；然后加入另一半使 $TiCl_2$ 还原成 Ti。一段法则是一次加入所需钠量使 $TiCl_4$ 还原为 Ti。

一段法的过程是，反应罐加热至 600°C 后用氩气将 115°C 的液态钠加入罐内，待温度回升至 600°C再加入 $TiCl_4$，借调节 $TiCl_4$ 的加入量控制温度不超过 1000°C，压力 5～20 毫米汞柱。反应后期外加热保持 1000°C 5～6 小时，然后冷却出炉。

6．尾气处理

从沸腾炉排出经冷凝后的气体，再经过一个隔板式的气液分离器后，就是尾气。尾气中含微量 Cl_2（约 0.2～0.6%），CO_2 15～25%，CO 40～55%，O_2<2%，$HCl+TiCl_4$ 15～20% 以及取样时带入的 N_2 5～9%。为了防止污染大气，在两个空心塑料塔内用水吸收，制得含 HCl 20～31%的盐酸，然后排入衬胶的尾气烟囱放空。

7．炉渣、尘渣、滤泥及污水的处理

制取 $TiCl_4$ 时产出大量炉渣、收尘渣和滤泥，其中都含有大量有价金属，表 2-24 为其化学成分之一例。

表 2-24　　炉渣、尘渣、滤泥的一组化验结果

物料＼含量，%	Ti	Fe	Al	Mn	Ca	Mg	C
炉　渣	6.72	0.703	0.287	3.8	1.26	2.53	57.8
1# 尘渣	1.42	18.55	0.688	11.03			
2# 尘渣	2.55	11.85	1.08				
滤　泥	13.48	9.34	2.12	2.94			

炉渣的处理回收，国内各厂多用重选淘洗法。某厂生产正常时渣含 TiO_2 较低，往往在 0.8～1.6%，而另一些厂炉渣含 TiO_2 有时高达 12～30%。淘洗法可回收其中的碳及 TiO_2 90% 以上的人造金红石（可制电焊条用）。值得注意的是国内有一工厂采用水冲炉渣的办法，结果使 $CaCl_2$、$MgCl_2$ 溶掉，碳被水漂走，TiO_2 在沉淀池内富集，品位可高达 92%以上。

滤泥处理尚在研究中，用电感加热的双螺旋搅拌输送器使 $TiCl_4$ 蒸发冷凝回收，是处理方案之一。

国外有的工厂将固体氯化物残渣与石灰搅拌中和后埋掉。也有的工厂把固体氯化物水解后的酸性泥浆喷入燃烧炉中，用氯化

尾气中的一氧化碳气体进行燃烧，生成盐酸气和粉末状的金属氧化物，然后经除尘器分离固体颗粒，气体经洗涤吸收 HCl 后排空。粉末状金属氧化物可作为炼铁原料。

二、菱镁矿的氯化焙烧[517]

目前，国内从菱镁矿制取氯化镁，主要采用干团炉料氯化和颗粒状菱镁矿直接氯化两种工艺，它们的区别在于原料的制备方法不同，如图 2-38 所示。

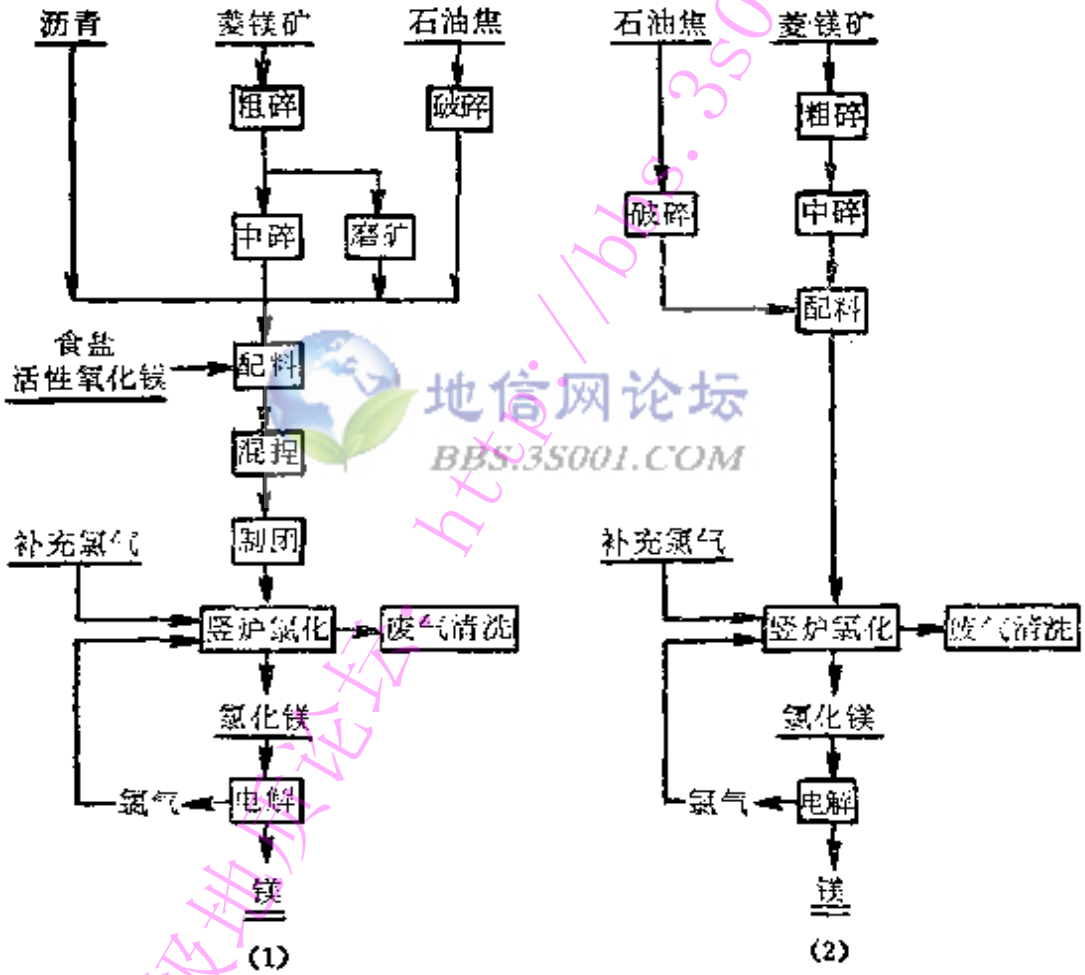


图 2-38 菱镁矿氯化工艺流程

1—干团炉料氯化；2—颗粒状菱镁矿氯化

这两种流程可以概括为以下四个基本过程：

1．原料准备

干团炉料的制备方法是：将菱镁矿细磨至－200 目，石油焦

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地信论坛 http://bbs.3s001.com/

（还原剂）细磨至1～3毫米，按菱镁矿71～73%，活性MgO 7～8%，石油焦5.5～6.8%，沥青8.5～9.0%，NaCl 4.5～5.5%的比例配料，在蒸汽间接加热的混捏锅中混捏，然后用制团机压制成长60～120毫米，宽40毫米，厚25～35毫米的团块，即为竖炉氯化的炉料。

颗粒状菱镁矿直接氯化的原料准备过程则比较简单，只需将菱镁矿与石油焦分别破碎至25～30毫米与10～15毫米，然后按碳量系数要求配料即可入炉。

2．竖炉氯化

国内采用的菱镁矿氯化炉为内径3.1米，外径4.13米，高7.9米的圆形断面竖式炉。炉子底部与中部分别安装两排各3个电极，两排电极高差2米。两排电极之间以直径和高约为10厘米的炭素格子填满。三根通氯管于上排电极下边斜插入炉膛内，管口距炉底约1.2米，管间夹角120°。三个清渣孔设于上排电极的同一水平面，渣孔间夹角120°，而$MgCl_2$熔体放出口只有一个，开设于炉子下部，炉底以1:150的斜度向熔体放出口倾斜。这种竖炉的设计产能为12吨$MgCl_2$/昼夜。

正常作业时，氯化炉内可自上而下地大致分为三带，即预热焙解带，氯化反应带和澄清带。各带高度依入炉炉料不同而有所区别，对干团炉料而言，预热焙解带约为2米，氯化反应带约0.8～1.0米，澄清带由炉底至熔渣层水平面，约高出上排电极0.2～0.3米。

为保证竖炉氯化作业的正常稳定进行，需定期加装炉料与放出熔体，调节入炉氯气量与浓度，根据炉内温度分布情况调整电热电流，当发现炉内气体分布不均匀、炉内阻力增大、炉料熔融堵塞等现象时，需及时透炉处理。

3．氯化镁的电解

氯化镁电解采用$MgCl_2$-NaCl-$CaCl_2$-KCl系混合氯化物熔盐电解质，在有隔板的内加热式上插阳极电解槽中，在680～730°C温度下进行。Mg^{2+}在阴极放电析出金属镁，浮于电解质表

面，而 Cl^- 则在阳极放电析出氯气，Cl_2 收集返回氯化工序。定期排出镁和废电解质并添加 $MgCl_2$ 熔体。以无水 $MgCl_2$ 为原料，当所用电解质组成为 7～13%$MgCl_2$，38～40%$CaCl_2$，40～45% NaCl，3～8%KCl 时，电流效率为 87.95%～92.29%。

4．废气清洗

菱镁矿氯化时产品系从炉底放出的 $MgCl_2$ 熔体，氯化炉废气中含有的挥发物不多(据测定约为 15～16 毫克/升)，主要是少量的 Cl_2 及 HCl。正常作业时废气含 Cl_2 为 0.2%，HCl 为 3%，CO_2>50%，CO5%左右(停炉及开炉时废气含 Cl_2 可高达 3%)。为了防止废气污染大气，将废气通过两个串联的淋洗塔用水淋洗。洗涤后的废气含 Cl_2≯0.2%，HCl≯0.3%。从淋洗塔排出的大量酸性废水，通过装有石灰石的中和槽中和，流出污水 pH 值高于 6.5，再排入江河。这种废气清洗方法比较消极，有的工厂正在考虑用强化的化工吸收装置以回收利用 HCl。

颗粒料直接氯化是在为改善原有干团炉料氯化生产而出现的一项新工艺，目前尚处于生产试验阶段。生产试验表明，这一工艺可以简化流程，节省原料，改善劳动卫生条件。此法生产一吨 $MgCl_2$ 的消耗为：电力 400～450 度；氯气 1.1 吨；矿石 905 公斤；石油焦 110 公斤。干团炉料氯化的单耗指标是氯气 0.9 吨；炉料 1.067 吨。

第六节　低品位锡矿的氯化焙烧

锡精矿在还原熔炼时，随着精矿品位的降低，锡在渣中的损失剧增。为了提高精矿品位所采用的常规选矿作业，又往往使大量锡损失于尾矿。因此，低品位锡矿的处理，成为锡冶金中一个重要的研究课题。

低品位锡矿中的杂质，大量的是含铁矿物。脱铁富集的盐酸浸出法，作为炼前预处理低品位锡精矿的一种氯化冶金方法，在国外得到大规模的工业应用。但是，随着锡矿品位的降低，酸耗量迅速增高。当锡矿品位太低(例如低于 20%)时，盐酸浸出法就

不经济了。研究结果表明，氯化焙烧是一种比较有效的方法。

锡矿中的锡一般呈 SnO_2 状态存在。如前所述，用氯气直接氯化锡矿石以产生 $SnCl_4$ 的过程，其选择性通常是比较差的，不仅所得的氯化产物成分复杂，难于处理，而且需要消耗较多的氯气。虽然也有人研究过一些从矿石中选择制取 $SnCl_4$ 的方法[52]，但在国内外的研究工作中，基本上是以制取 $SnCl_2$ 为目的的还原氯化焙烧，作为主要的内容。

早在二十年代初期，已有文献记载过一些关于研究氯化亚锡挥发的试验工作。半个世纪以来，由于低品位锡矿氯化焙烧可以采用不同种类的氯化剂、反应设备和加热方式，因而相应的研究报导比较多。以下按间接加热与直接加热两种不同的焙烧作业方式，分别介绍一些具有代表性的研究实例。

一、间接加热的氯化挥发焙烧法

间接加热的还原氯化，对于维持氯化过程所需要的还原气氛以及获得纯净的氯化挥发物，无疑是有利的。从这一点出发，国外有关低品位锡矿氯化焙烧的研究，大多数是按照这种技术方案进行的。

例如，在第二次世界大战前，在泰国曾经用所谓“卡维特”(Caveat) 法建立过一座年产电锡三千吨的工厂，处理含锡 3%的复杂矿[52,58]。此法是将矿石与 $FeCl_2$ 和炭混合，在连续的蒸馏罐中间接加热，使锡呈 $SnCl_2$ 挥发。最佳的操作温度为 725～750°C。氯化挥发物用水捕集，得到了含有少量 $SnCl_4$ 和 $FeCl_3$ 的氯化亚锡-盐酸溶液。溶液用废铁屑部分还原及中和净化后，在具有旋转阴极和以锅炉钢板或铸铁作阳极的电解槽内电解沉积锡。废电解液蒸发回收 $FeCl_2$ 返回作氯化剂。锡的回收率为 85%。但该厂在战时被毁而没有重建。战后有人报导过类似于上述方法的研究细节，并建议采用间接加热的回转窑作为反应设备[54]。

又如英国沃伦斯普林(Warren Spring) 实验室在近期所进行的实验室扩大型试验，也沿用这种技术方案，以铬钢制作的竖式蒸馏罐作为反应设备。采用 $CaCl_2$ 作为氯化剂。矿石与 $CaCl_2$ 和

炭混合，经制团、干燥后，在这种蒸馏罐中间接加热。操作温度为 800～850°C 的条件下，可以使 96～99% 的锡氯化挥发。氯化挥发产物的处理与上述"卡维特"法不同，是用干法捕集氯化物，继而用火法熔炼提取金属锡。当控制与蒸馏罐连接的冷凝器温度为 250～300°C时，可以将 $SnCl_2$ 冷凝下来。凝固的 $SnCl_2$ 与石灰石（或石灰）和碳质还原剂混合，在 1000°C下熔炼得金属锡和 $CaCl_2$ 浮渣。熔炼阶段锡的回收率在 90%以上，所得浮渣可返回作氯化剂。根据试验结果，拟定了每小时处理 450 公斤锡精矿（含 Sn 5%）的半工业试验流程，并作出了成本估算，据称是经济的[55]。

但是，间接加热的反应设备，毕竟存在设备造价与操作费用高、设备结构材料易被高温化学腐蚀等问题，因而对于大规模生产来说并不理想。事实上，近年来国外的研究趋势，已转向于采用下述的直接加热氯化焙烧法，我国的研究工作，则基本上是采用这种方案。

地信网论坛 http://bbs.3s001.com

二、直接加热的氯化挥发焙烧法

1．鼓风炉氯化挥发焙烧法[21,56]

我国某有色金属公司曾经采用过风口断面积为 0.21 米^2 的鼓风炉，以焦炭作燃料直接供热，氯化处理含 Sn 1.55%、Pb 2.5%、Zn 1.13%、As 0.62%、Fe 49.7% 的难选锡中矿。锡中矿与 8% 的氯化钙，5%的粘土及 6%的烟煤混合，压成 35×40×45 毫米的椭圆形团块。团块在 300～350°C 下干燥后，在鼓风炉内进行氯化挥发焙烧。当炉顶温度为 106～287°C 并维持炉气成分具有较强还原度（CO 8.8%、CO_2 16.25%）的条件下，可以得到如表 2-25 所列的结果。

挥发的烟气经沉降室后，用湿式收尘装置（淋洗塔与文丘里管）捕集金属氯化物。锡与锌以氯化物形态进入收尘溶液，而铅则基本上留在收尘沉淀物中。

从试验结果来看，锡与铅的挥发及分离效果是令人满意的。此外，所用的反应设备具有投资少、设备简单、操作技术容易掌

表 2-25　　锡中矿鼓风炉氯化挥发结果

鼓风炉配料，%			渣含金属，%			挥发率，%		
团块	焦炭	石英	Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn
100	14	15	0.07	0.17	0.38	94.98	92.23	63.0

握、生产能力高等优点。但此法最大的缺点是铁渣渣不能利用，而且需要消耗焦炭，因而它的应用受到矿石成分以及燃料来源条件的限制。

2．回转窑氯化挥发焙烧法[57]

鉴于鼓风炉氯化挥发焙烧法所存在的缺点，我国某有色金属公司经过多年的研究实践，决定采用回转窑作为锡中矿氯化焙烧的反应设备，其最大的优点是能够用劣质燃料供热。目前，这一方法已完成半工业规模的试验，并着手建设规模为日处理 500 吨锡中矿的生产厂。

锡中矿回转窑氯化焙烧半工业试验的工艺流程图示于图 2-39。

处理的锡中矿和添加的尾矿成分列于表 2-26，还原剂(焦炭)及燃料(褐煤粉)的成分列于表 2-27。

锡中矿用回转窑干燥至含水分约 1% 左右，在排矿螺旋内加入比重为 1.4 的氯化钙溶液，然后与部分细磨中矿、焦粉及尾矿混合。混合料的组成(%)为：

表 2-26　　锡中矿及尾矿的主要化学组成

原　料	成　分，%												
	Sn	Pb	Zn	Cu	Bi	In	As	Fe	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO
中矿	1.595	2.02	0.794	0.389	0.045	0.047	0.76	44.95	0.17	4.66	2.66	2.52	1.67
尾矿	0.23	1.47	0.648	0.502	—	—	—	16.88	—	—	—	—	—

表 2-27　　还原剂及燃料工业分析

还原剂及原料	成分，%				
	固定碳	挥发分	硫	水　分	灰　分
焦　　炭	67.42	5.99	—	1.55	25.04
褐　　煤	37.48	36.07	1.34	9.62	16.81

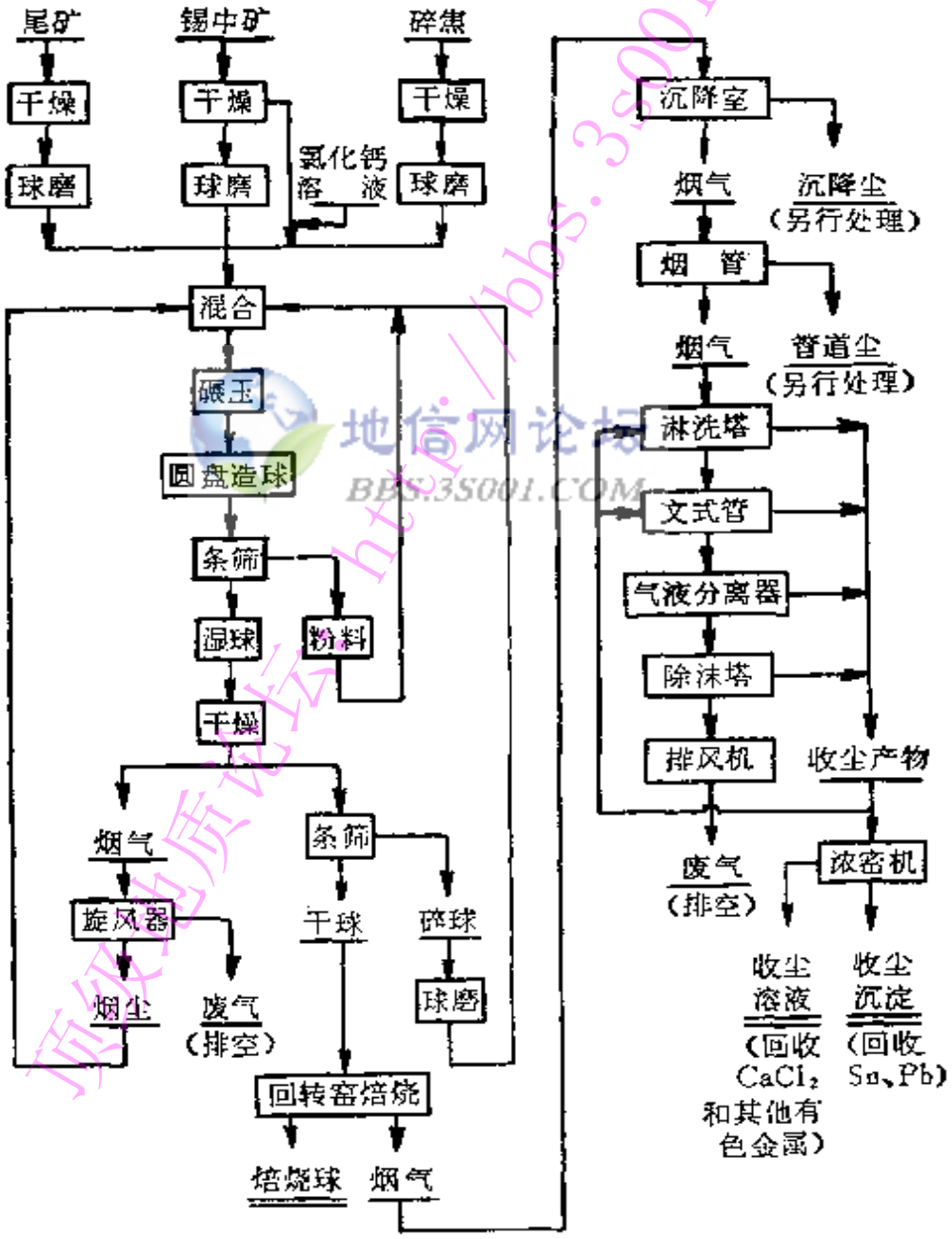


图 2-39　锡中矿回转窑氯化工艺流程

地信网论坛 BBS.3S001.COM
资源地质论坛 http://bbs.3s001.com/

粗中矿＋细磨中矿	80＋20
尾矿	7
焦粉	6
氯化钙	4～6

加入尾矿的目的，是为了提高混合料中 MgO、CaO 的含量以提高物料的软化点，这一措施的有效性尚待进一步研究。混合料经碾压机压密 25 分钟后堆放 8 小时以上待用，以增大其塑性。混合料含水 6～8%。混合料粒度为＋74 微米占 8%左右，－10 微米约占 13～15%。

半工业试验采用 ϕ 2 米的圆盘造球机成球。成球时加入比重为 1.4 的氯化钙溶液，使湿球团含水 10～11%，含 $CaCl_2$ 约8%；粒度为 10～18 毫米。湿球团在 0.7×1.5 米的链板干燥机中干燥，干燥机入口温度 100℃左右，最高温度为 300～350℃，经 24 分钟干燥后，所得干球团含水 1% 左右。

半工业试验用的回转窑为 ϕ 1.0×12 米。窑头温度 1000～1050℃，窑尾温度 500℃左右。窑转速 65 秒/转，球团在窑内停留时间为 90～100 分钟。褐煤粉的耗量为入窑炉料的25%。回转窑氯化焙烧过程中主要有价金属及砷的挥发率(%)为：

Sn	93.52
Pb	98.62
Zn	62.02
Cu	9.59
As	52.79

产出的焙烧球团矿成分(%)为：

Fe	46.81
Sn	0.108
Pb	0.029
Zn	0.304
Cu	0.361
As	0.405
Cl	2.09

地信网论坛 BBS.3S001.COM 顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

排出的烟气，经返料箱至 8.0×3.2×1.0 米沉降室收集机械烟尘后，进入前塔为 φ0.6 米、后塔为 φ 1.2 米的“U”型淋洗塔增湿降温，再进入 φ 162 毫米的文丘里管快速收尘器，经气液分离器和除沫塔后，废气由排风机送入烟囱放空。湿式收尘系统得到两种产物，一是收尘溶液；二是收尘沉淀物。前者为含 Zn、In、Bi、Pb 的氯化物-盐酸溶液；后者主要含 Sn 和 Pb，它们的含量分别为 Sn 29.14%，Pb 31.60%，是进一步回收 Sn、Pb 的富集物。此富集物经 $CaCl_2$ 溶液选择浸出，浸出渣即为含 Sn 达 46% 的锡精矿；浸出液用石灰乳处理后得到含 Pb 54% 左右的铅精矿。两种精矿均可用反射炉熔炼获得金属锡和铅。半工业试验结果表明，锡和铅从中矿至金属产品的总回收率分别为 81.94% 和 86.24%。

从上述工艺特点可以看出，如果就回转窑内物料层或球团矿内部而言，锡的氯化过程无疑是在还原气氛条件下进行的，但由于物料层外部即回转窑内的气体空间却未保持还原性气氛，其气相组成为 CO_2 12～16%、O_2 5～9%、CO 0.2～0.4%，显然，当氯化亚锡从物料内部挥发出来进入气相以后，便重新被氧化（或水解），因而所得到的并不是 $SnCl_2$ 而是锡的氧化物，它与难溶性的 $PbCl_2$ 一起进入到湿法收尘所得的沉淀物内。因此，这一工艺与其它用于处理低品位锡矿的还原氯化工艺有显著的区别。这是在采用了回转窑作为反应设备并以固体燃料供热的特定条件下所决定的。

上述锡中矿回转窑氯化工艺如同烧渣球团矿回转窑氯化挥发焙烧工艺一样，关键的问题是球团强度，尤其是窑内650～700℃下的球团矿热强度问题。如果球团矿强度低，入窑后球团易破碎，从而容易产生回转窑结块，收尘系统及管道堵塞，大量矿尘污染收尘产品等情况。半工业试验结果表明，以适量（约 6%）焦粉而不用烟煤作还原剂，控制好成球物料的粒度组成，以及成球前将物料进行压密处理等措施，均有利于提高球团矿的强度。

除了球团矿的强度以外，为了利用焙烧矿作为炼铁原料，还

需研究其中杂质及有色金属元素的进一步脱除；为了更好地解决锡中矿所含有价元素的全面综合利用，还需要研究从收尘溶液中提取有色和稀有金属的合理工艺流程。因此，锡中矿回转窑氯化挥发焙烧工艺，还有待于进一步完善。

采用回转窑作为低品位锡矿氯化焙烧的反应设备，日本有人研究过用重油燃烧供热的可能性。他们的研究认为，若有适量的还原气体和 HCl 存在，可以防止 $SnCl_2$ 的氧化或分解，其具体条件已如前述(参阅第 84 页)。但这一研究结果，尚未见于实际应用。

3．沸腾炉氯化挥发焙烧法[10]

荷兰比利顿 (Billiton) 冶炼厂针对间接加热作业所存在的问题，采用沸腾炉直接加热的方案，对低品位锡精矿的氯化焙烧进行了研究。该法是将作为氯化剂的 HCl 气体与还原气体（煤气）混合，通入沸腾床内使矿粒床层流态化，并起加热、还原和氯化的作用。操作温度为 700～800°C。含锡 20%的物料，在沸腾炉内停留 24 小时，锡的挥发率为 98.5%。为了防止 $SnCl_2$ 的重新被氧化，必须保持炉内气体具有一定的还原度。挥发出来的 $SnCl_2$ 和炉气一起经旋风收尘器后用水骤冷，随后使气体和水的混合物通过洗涤塔，$SnCl_2$ 和过剩的 HCl 溶解在水中，溶液循环到一定浓度后处理以回收锡。沸腾炉作为一种气-固反应设备，本来具有设备简单、传热传质效率高等优点，但上述试验所得效果却是不理想的。这种反应设备如何有效地应用于低品位锡矿的氯化焙烧，尚待研究。

第七节　其它矿物原料的氯化焙烧

本节主要介绍贫镍矿、顽固金矿及贫铋混合矿的氯化焙烧，这些物料的氯化焙烧，虽然尚未获得工业规模的应用，但试验研究工作比较多。

一、贫镍复杂矿的氯化焙烧

贫镍复杂矿主要指的是低品位硅酸镍镁矿、贫镍红土矿以及一些蚀变较深难选的硫化矿。这些贫镍矿资源丰富，分布极广，

但这些贫矿既难浮选富集，又不宜用造锍、镍铁、还原氨浸或高压酸浸等比较标准的方法直接处理，因此，能否采用氯化焙烧法处理这些贫镍矿，是国内外长期以来一直在进行探讨的问题。

贫镍矿的氯化焙烧，尚可分为高温氯化挥发焙烧和中温氯化焙烧-浸出二种方案，现按矿石类型分述如下：

1．硅酸镍镁矿的氯化焙烧

硅酸镍镁矿是一种氧化镍矿，含 SiO_2及 MgO 很高，含 Ni约1%，以硅酸盐存在于蛇纹石中。

早在四十年代初，就有人对硅酸镍镁矿进行过中温和高温氯化焙烧的试验[2]。试验用的矿石成分(%)大致为：Ni 0.6～1.6、Fe 10.9～18.5、SiO_2 43.1～58.8、MgO 2.7～26.7、CaO 1.0～10.0、Al_2O_3 3.2～15.1，此外还含有 Mn、Cr 及 Co 等有价金属约 1%。矿石先在 800°C以上预还原 2～3 小时，然后在450～500°C的温度下，用纯氯气氯化焙烧 3 小时。镍的水浸率为78%；铁的水浸率低于 1%，但氯化率却达 40%以上。可见此方案的缺点是镍的回收率不高，铁氯化所消耗的氯化剂量太大，而且流程比较复杂。若将矿石加还原煤 5%在 900°C下用氯气氯化 3 小时，镍的挥发率虽可达 100%，但铁的挥发率也高达 95.5%。

到七十年代初，仍然有人对硅酸镍镁矿进行高温氯化挥发焙烧试验[58]。试验是用冲稀的氯气在沸腾炉内进行，以氮气作为冲稀氯气的惰性介质，炉料中加活性炭以维持适当的还原性气氛。在氯气的分压为 61 毫米汞柱、温度为 950°C 的条件下焙烧 30 分钟，镍可挥发约92%，残留下来的镍主要以难氯化的复合尖晶石形态存在。但在这种条件下，矿石中的铁及镁也分别挥发达95%及33%，因而同样是氯化剂消耗量大，镍的富集率低，给工艺流程造成难以克服的困难。

2．红土矿氯化焙烧

红土矿也是一种氧化镍矿，其中含铁高达 50%左右，含 Ni 约 1%，Co 约 0.2%。矿石中含结合水也高，常在 10%以上。据认为红土矿中98%的铁以高价的针铁矿存在，在低温下即可分解

转变为赤铁矿；而镍以游离 NiO 存在。由于红土矿资源分布很广，早已被认为是提取镍钴的重要资源。从三十年代到七十年代，一直有人企图用含 HCl 的气体，对红土矿进行低温选择性氯化焙烧，以使其中的镍和钴最大限度地转变为可溶于水的氯化物，而铁则尽可能少地被水浸出[69]。从图 2-2 可知，在低温下，NiO、CoO 远比 Fe_2O_3 易被 HCl 氯化；如果控制一定的温度和炉气成分，按理很易使镍钴氧化物转变为相应的氯化物，而铁则仍以氧化物存在。于是，有人对含 Fe 56.3%、Ni 1.05%、Co 0.17%，粒度为 0.4～0.7 毫米的矿石进行了低温氯化焙烧试验。矿粒先在180°C下干燥 1.5～2 小时，特别强调低温干燥以保持镍氧化物的活性。干燥后矿粒在沸腾床中氯化，混合气体中 $HCl:H_2O=15:85$，温度从大约 200°C分步升高到约 255°C。焙砂在 80°C下用热水浸出。所得代表性结果列于表 2-28 中。

表 2-28　Ni、Co、Fe 回收率与温度及 $HCl:H_2O$ 的关系

时间，分	温 度，°C	$HCl:H_2O$	回收率		
			Ni	Co	Fe
5	219	40:60	68	72	1.1
10	216	40:60	78	70	1.3
20	219	40:60	83	80	2.3
25	227	40:60	86	97	2.8
32	243	15:85	87	93	1.2
38	255	15:85	91	95	0.8

上表所列结果是令人满意的，镍钴几乎可以达到全部回收，而铁的水浸率可低到 1%左右；而且过程温度低，热能消耗及防腐问题也较易解决。但由于矿石中含铁毕竟很高，即使水浸率只约 1%，浸出的铁量仍然是很多的；加上在试验条件下，炉气中 $FeCl_3$ 的蒸气压约为总压的 1%，因而铁的挥发率达 38%。在工业条件下，炉气量虽可减小，但其中 $FeCl_3$ 的蒸气压将增加 6～7 倍，可以推算出铁的挥发率仍然是很大的。因此，这一方法并未

能得到工业应用，但到最近仍有类似的研究报导[60]。

六十年代初，日本人曾对含镍红土矿进行了高温选择性氯化挥发焙烧试验[61,62,63]。他们根据热力学的分析（见表 2-3），认为只要控制炉气中的氯氧比，可以达到使矿石中 NiO 氯化挥发而 Fe_2O_3 被抑制的目的。试验采用的试样，其化学成分列于表 2-29 中。试验的主要结果示于图 2-40。

表 2-29　　各种红土矿主要化学成分[63]

矿石名	含量，%				
	Fe	Ni	Cr	Al_2O_3	SiO_2
L-I（干燥）	51.68	0.22	1.54	9.68	1.84
L-I′（焙烧）	55.31	0.23	1.95	11.77	2.10
L-N（干燥）	51.60	0.61	2.30	4.70	1.91
L-N′（焙烧）	59.68	0.63	3.02	5.57	2.26
L-G（干燥）	43.68	1.41	2.56	2.70	12.06
L-G′（焙烧）	46.60	1.62	2.91	3.10	13.42

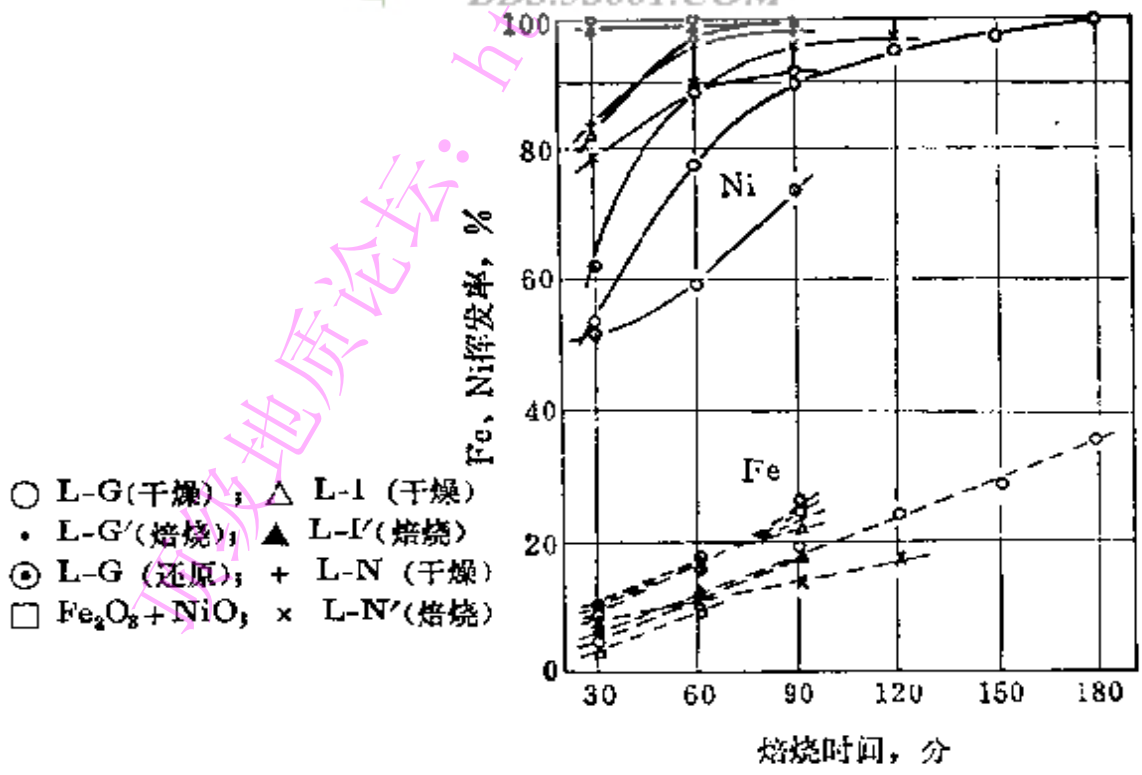


图 2-40　焙烧时间与铁、镍挥发率关系[63]

地信网论坛 BBS.3S001.COM
河北地质论坛：http://bbs.3s001.com/

他们认为，红土矿中镍的挥发率主要与镍的结合形态有关，人工合成的 NiO 最易氯化挥发，含 SiO_2 低的矿石较含 SiO_2 高的矿石容易获得较高的镍挥发率．而预氧化焙烧的矿石比预还原的矿石较易氯化挥发。铁的挥发则主要与气相扩散有关，随着焙烧时间的增长和炉气量的增加而直线上升；自然还与铁的存在形态有关，纯制的 Fe_2O_3 中铁的挥发率最低。总的来说，在 1000°C左右，控制炉气中氯氧比为 15:85，Ni 可挥发 90～95%，但铁的挥发率也达 15～20%。因此，氯气的消耗仍然很大。

最近日本人又对印尼及菲律宾的红土矿进行了氯化挥发焙烧试验[64]。试验在φ50×2000 毫米的回转窑内进行。在温度为 1000～1100°C、炉气由空气、CO 及 Cl_2 组成，Cl_2 浓度为 10%的条件下，结果是镍挥发 90%、Fe 挥发 15%左右。含挥发物的炉气被引入到另一个反应器中，使 $NiCl_2$ 及 $CoCl_2$ 分解为氧化物及 Cl_2，Cl_2 返回过程中再用；挥发物中的 $FeCl_3$ 分解为纯 Fe_2O_3 和 HCl，分别加以回收。

地信网论坛 BBS.SSDI001.COM

3．我国贫镍复杂矿的氯化焙烧

贫镍复杂矿指的是蚀变较深的硫化矿，其中的镍主要呈浸染状的淡红辉镍矿$(Ni,Fe)_3S_4$及含铜镍磁硫铁矿$(Cu,Fe,Ni)_9S_8$形态存在，但含量低(约 0.6%)，矿物粒度小(20 微米以下)，嵌布在磁铁矿和脉石内，开采后暴露于大气中，矿物表面极易氧化，因而选矿回收率低。这种矿石含 Fe 约 10%，主要以磁性氧化铁及氧化亚铁形态存在，以硫化铁形态存在者约为总铁的 7～8%。矿石中 SiO_2 及 MgO 均在 30%以上，此外还含有 Cu、Cr、Co 及多种贵金属。国内对这种矿石进行高温氯化挥发焙烧，主要采用沸腾炉及竖炉，试验条件和结果列举于表 2-30。

试验结果表明，当炉气中氯氧比大于 20/80，温度在 1000°C以上，焙烧时间为 60～90 分钟，除 Cr 以外，Ni、Co、Cu 及 Pt、Pd 等均可挥发回收 90%以上，这是其它方法难以达到的。但是，铁的挥发率也常在 85～95%之间，试验表明，欲使铁的挥发率降低，上述有价金属挥发率也会降低。因此，为了保证有价金属具有较

表 2-30　　贫镍复杂矿高温氯化挥发焙烧试验

№	炉气组成，%				温度 ℃	时间 分	气量 升/分	焙砂中金属残存率，%							备注
	Cl_2	O_2	空气	Cl_2/O_2				Ni	Co	Cu	Fe	Cr	Pt	Pd	
1	12.2	87.8	—		1000	120	2	20.1	9.23	~0	—	77.3	—	—	管状炉
2	16.8	83.2	—		1000	120	2	16.5	15.55	1.74	—	55	—	—	
3	19.8	80.2	—		1000	120	2	5.97	5.6	~0	—	22.25	—	—	
4	3.1	—	96.9	13.4/86.6	1000	90	10.8	20.2	24.6	1.34	49.8	72.2	18.6	微	沸
5	4.9	—	95.1	19.7/80.3	1000	90	10.8	12.95	11.65	0.39	14.8	63.7	6.7	10.6	
6	6.8	—	93.2	26.8/74.2	1000	90	10.8	8.0	7.0	1.35	9.4	26.1	4.83	微	腾
7	5.3	—	94.7	21/79	1050	90	8.2	8.68	13.15	0.22	25.6	42	10.4	—	
8	5.3	—	94.7	21/79	1100	90	8.2	8.35	9.37	0.11	14.35	36.3	6.37	—	炉

高的挥发率以及考虑到矿石中铁、SiO_2 及 MgO 等的全面综合利用，试验转向于研究全氯化挥发并从 $FeCl_3$ 及炉气中回收氯化剂。同时，考虑到稀 HCl 气体回收在化工方面已有很多成功经验，改用 HCl 代替 Cl_2 作为氯化剂。重新选定的原则流程示于图 2-41。

试验结果表明，当 HCl/H_2O 比值大于 80/20，温度 950℃或 HCl/H_2O 大于 60/40，温度 1050℃下焙烧 90 分钟，可以使矿石中 Ni、Co、Fe 挥发 90%以上。但氯化剂利用率较低，大量 HCl 气在流程中无功循环，因而技术经济合理性，尚待进一步研究。

综上所述，贫镍矿在氯化焙烧或氯化挥发焙烧时，镍是较易氯化或挥发的。但是均存在着铁的大量氯化，有时还伴随着镁的大量氯化，从而使氯化剂消耗量很大，造成工业应用上的困难。如以上述贫镍复杂矿为例，消耗于 Ni、Co、Cu 及铂族金属的氯量，仅为矿石的 1.5%左右；而因为铁的氯化挥发，直接氯耗（未考虑回收）达到矿石重量的 20%以上。红土矿选择氯化焙烧的试验情况也是如此，尽管 Ni 能挥发 90%以上，铁的挥发抑制在 20%以下，每吨矿石总氯耗量仍达 200 公斤（未考虑回收返回），而其中 90%的氯消耗于铁的氯化。

因此，要使贫镍矿的氯化焙烧能在工业上应用，关键是要降

BBS.3S001.COM

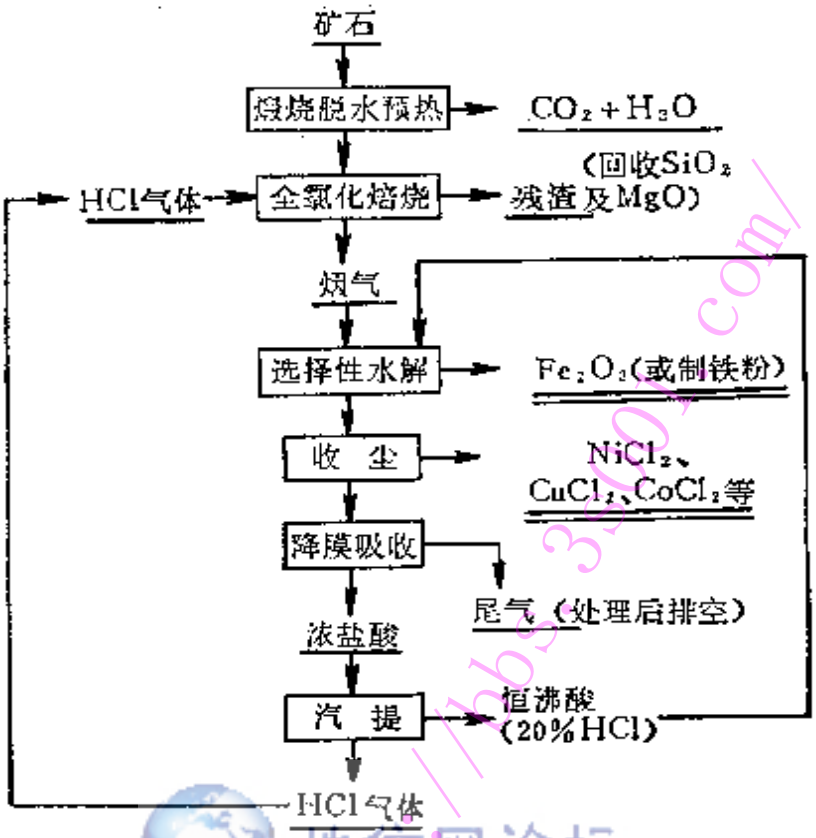


图 2-41 贫镍矿 HCl 气体氯化原则流程[65]

低过程氯的消耗——抑制铁的氯化挥发或者再生 $FeCl_3$ 中的氯加以返回利用，目前国内外也正是围绕着这个问题的两个方面，在作进一步的研究。

二、顽固金矿的氯化焙烧

氰化法目前仍然是处理金矿石提取金的主要方法。但由于氰化物对一些复杂的金矿物如碲金矿、锑金矿、铋金矿、银金矿等实际上不起作用，氰化法对处理含铜、砷较高的金矿及金与硫化物紧密结合的浮选金精矿，也较难获得满意的回收率，并会消耗大量昂贵的试剂，因此，最近十多年来，原被氰化法取代的氯化焙烧法，又被人们重视起来。

最初用来处理金矿石的氯化焙烧-浸出法，是将矿石加 NaCl 或 $CaCl_2$ 作氯化剂进行焙烧，力图使矿石中的金转变为可溶出的氯化物。但由于在焙烧过程中往往发现金会从炉气中挥发跑掉，

地信网论坛 BBS.3S001.COM

造成金的分散和损失，因此自本世纪以来，人们基本上已放弃氯化焙烧-浸出法，转为研究金矿的高温氯化挥发焙烧法。

用高温氯化挥发焙烧法处理上述顽固金矿石的许多试验表明，是不难获得较高的金挥发率的。例如，苏联对各种顽固金精矿的试验证明，当精矿进行预氧化焙烧后，加入3.5～10%的NaCl或$CaCl_2$作为氯化剂，制成5～15毫米的团粒，干燥后在1000～1150℃并氧化气氛下焙烧2～3小时，金的氯化挥发率可达90～98%，残渣中含金在1～0.1克/吨以下[66,67]。

我国曾对某金矿产出的一种硫化浮选金精矿进行过回转窑高温氯化挥发焙烧的扩大型试验，也得到了良好的氯化挥发效果[68]。精矿含金40克/吨，银103.6克/吨，Cu、Pb、Zn各约0.5%，Fe、S、SiO_2分别为35.33%、32.01%及16.79%，CaO、MgO及Al_2O_3含量很低，均≤0.31%。精矿先在沸腾炉内氧化焙烧脱硫；所得焙砂再磨至小于100目，与烟尘混合，控制混合料中含硫量为1～1.5%；继而配入8%的$CaCl_2$用圆盘制球；然后在250～300℃下干燥至含水<2%，送回转窑氯化挥发焙烧。最初采用的回转窑长3.3米，内径0.2米，发现炉温不易提高，后改为变径型，两端各长0.3米，内径0.25米，中间部分直径为0.43米。当炉温为1050～1100℃时，平均挥发率(%)为：Au 97.3、Ag 86.5、Cu 96.5、Pb 84.4、Zn 92.7，渣中残金为1.41克/吨。烟气采用冲击式收尘器降温收尘，使烟气温度从500℃降至70℃，然后经文丘里管及泡沫收尘器进一步净化收尘。总收尘效率约为94.5～97.5%，烟尘中金的品位可达1350～20000克/吨，比原矿富集了30～450倍。

上述试验所采用的流程，基本上与前述黄铁矿烧渣回转窑氯化挥发焙烧法相似，无论在设备上或工艺上，实现工业应用也不会存在多大的困难。但是，由于流程比较复杂，过程温度高，有时渣中残金品位也还比较高，因而从经济合理性方面看，是否可以取代常规的提金方法，还有待进一步研究。

目前的研究结果表明，炉料的化学组成对金的挥发率影响甚

大。若金矿或精矿含硫较高，必须经过预氧化焙烧处理（焙烧温度以700℃为宜），控制残硫小于3～5%。适当的残硫固然可以促使固体氯化剂的分解，有利于金的氯化挥发，但过多的硫存在，使炉气中SO_2含量过高，则会降低Au的氯化率。残硫最好以硫酸盐而不以硫化物（如FeS_2）形态存在，因为硫化物易氯化而消耗过多的氯化剂，也不利于金的氯化。若炉料不含硫，可适量加入SiO_2，也可以促进固体氯化剂的分解。

炉料中铁的形态对金的氯化挥发率也会产生很大的影响，表2-31中列出了在加入NaCl及$CaCl_2$各5%为氯化剂、温度1150℃下焙烧3小时所得的试验结果。

表 2-31　　铁的存在形态对金挥发率的影响

金　矿	预焙烧温度 ℃	炉料中铁的形态，%					Au挥发率 %
		全　铁	Fe_2O_3	Fe_3O_4	硫化铁	硅酸铁	
磁黄铁矿	600～650	33.5	26.1	6.0	0.1	1.25	83.5
	700	32.6	31.1	0.06	0.08	1.35	96.8
砷黄铁矿	600～650	52.2	46.2	10.2	0.3	0.4	92.9
	700	19	17.9	0.9	0.08	0.1	99.8
无铜黄铁矿	600～650	37	17.0	14.0	4.2	1.1	32.8
	700	39.2	38.5	0.2	0.1	0.4	99.5

由表2-31可以看出，Fe_3O_4及硫化铁的存在对金的挥发不利，这是因为铁的硫化物及低价氧化物均较Fe_2O_3易氯化，从而会增加氯化剂的耗量，此外FeO及Fe_3O_4会使金的氯化物还原，FeS及FeO又容易使炉料烧结，阻碍反应剂及产物的扩散。因此，预焙烧时应力求使铁的化合物尽可能转变为高价氧化物。

实践还指出，当炉料中有其他的易挥发的氯化物生成时，对金的挥发有利[69]。例如，某烧渣（含Fe～60%、Zn～0.25%、S 0.45%、Au～3克/吨、Ag～13克/吨）在1100℃下加$CaCl_2$进行焙烧，Au与Ag的挥发率只有70%，若炉料中加入0.2%PbO

时，在其它条件相同的情况下，Au 与 Ag 的挥发率则可达 95%。

此外，为了保证炉料具有较高的软化点，在高温下不易烧结，除了上述的 FeS 及 FeO 外，还应该尽可能使炉料不含或少含碳、碱及碱土金属氧化物。因为碳会使高价铁的氧化物还原为低价，而碱或碱土金属氧化物容易形成低熔点渣。所以，在保证 Au 及有价金属氯化挥发所需的氯化剂用量下，应尽可能少加 NaCl 或 $CaCl_2$。

由于考虑到氯化剂回收的难易、来源及价格等问题，目前较多的是采用 NaCl 或 $CaCl_2$ 作为金矿氯化挥发焙烧的氯化剂。但是，基于氯气比其它固体氯化剂对金具有更高的氯化效率，以及氯化金与其它一些氯化物(如 $FeCl_3$)可以形成更易挥发的络合物(见第一章第八节)，近年来有人主张用氯气作为氯化剂，并在低温下进行金矿石的氯化挥发焙烧，以便取代现用的高温氯化挥发焙烧工艺。例如，国外专利介绍[70]，将铁粉或 FeS_2 等与金矿及活性炭混合，在 200～500°C下与气体氯作用，可以使 Au 生成易挥发的 $AuMCl_6$ 络合物，并在挥发时被活性炭吸附，焙砂冷却后用浮选方法选出活性炭，所得金精矿即可按已知方法处理。这种低温氯化工艺具有一定的优越性，值得进一步加以研究。

三、贫铋混合复杂矿的氯化挥发焙烧

一些硫化-氧化混合铋矿，不能浮选富集，由于品位低，又不可能直接冶炼，还有因为矿石中含碱性脉石较高，也不宜用一般湿法（如氯盐浸出）处理，因此，到目前为止，还没有适宜的工艺流程处理这种矿石。

基于铋的氯化物稳定而且沸点较低，采用氯化挥发焙烧法来处理贫铋混合复杂矿，在原则上是可行的。

据报导，苏联对混合铋矿已进行了高温氯化挥发焙烧的半工业试验[71]。所处理的混合矿成分(%)为：Bi～0.27、Pb～0.16、Cu～0.2、Zn～0.05、As 0.35、Sb 0.032、Fe 2.09、$S_{总}$～12.6、$S_{SO_4^{2-}}$～1.46、SiO_2 37.2、CaO 12.05、MgO 2.94、Al_2O_3～3.5 及 TiO_2 0.45。矿石粒度～5 毫米。用 10%的 NaCl 作为氯化剂。焙

烧设备为内衬耐热混凝土的回转窑，内径 0.8 米，长 12 米，转速 0.5 转/分，倾角 2.5°，日处理矿石量为 6～9.6 吨。回转窑以重油供热，窑中部温度为 750～850°C。焙烧后渣含 Bi<0.028%，铋的挥发率达 90.35%。挥发烟尘用电收尘器及过滤面积为 180 米² 的布袋收尘器捕集，总收尘效率为 87%。布袋尘中含 Bi 为 3.3%，比原矿富集了 12 倍。烟尘用湿法处理，所得氯氧化铋用苏打进行还原熔炼，产出品位为 96.2% 的粗铋。原矿中 Cu、As 相应只有 14.5%及 11.8%挥发，硫挥发约 50%。

稍后改用 NH_4Cl 作为氯化剂进行了试验，可以得到含 Bi 为 7.8%、NH_4Cl 62.7%的挥发烟尘[72]。后者在 80°C下用水浸出，当液固比为 1 时，浸出率可达 97.1%。根据他们的技术经济计算，认为用氯化挥发焙烧法处理贫铋混合矿是比较合理的。

此外，日本户畑厂用"光和法"处理黄铁矿烧渣时，除回收其它有价金属外，还从挥发烟尘中回收了铋[73]，其月产量为 1.5吨金属铋。因此，贫铋原料的氯化挥发焙烧，从技术上来看完全可行，其经济效果需根据具体情况研究确定。

地质论坛 BBS.53001.COM

本章主要参考资料

[1] 中南矿冶学院编，冶金过程原理，1973 年，内部资料。

[2] 中南矿冶学院重冶教研室编译，重金属文集(第 8 辑)，冶金工业出版社，1960 年。

[3] Can Metall. Q., 1967, No.3, p.263～280。

[4] 昆明工学院，锡中矿球团氯化挥发及固结试验，1974 年，内部资料。

[5] USBM., RI., 1974, No.7970。

[6] 国外重有色金属，1964，No.7，8～13 页。

[7] Х. Л. 斯特雷列兹等著，炼镁学，重工业出版社，1950 年。

[8] Д. М. Чижиков.Хлоридная Металлургия Олова, Изд АНСССР. 1962。

[9] 中南矿冶学院稀冶教研室编，稀有金属冶金学，1973 年，内部资料。

[10] Advances in Extractive Metallurgy, 1967, p.455～479。

[11] Proc. Intern. Mineral Dressing Congress, STOCKROLM, 1957, 683～703。
[12] Erzmetall., 1975, No.5, 244～248。
[13] «鉄と鋼», 1975, No.2。
[14] 日本矿业会誌, 1972, No.8, 495～499。
[15] Met. Trans., 1973, V.4, No.12, p.2793。
[16] 国外重金属冶炼, 1973, No.9, 12 页。
[17] Изв. Вуз. Ц. М., 1971, No.6, с. 22～27。
[18] 云锡公司中心试验所情报室编, 国外锡工业, 1975, No.1。
[19] 中国科学院矿冶研究所, CuO 与 Cl_2 反应平衡研究, 1964 年, 内部资料。
[20] «鉄と鋼», 1958, No.8, p. 859～864。
[21] 云锡公司中心试验所情报室编, 氯化冶金, 1973 年, 内部资料。
[22] 中国科学院矿冶研究所, NiO 与 Cl_2 反应平衡研究, 1964 年, 内部资料。
[23] 中国科学院矿冶研究所, Co_3O_4 与 Cl_2 反应平衡研究, 1964 年, 内部资料。
[24] «Trans. TMS/AIME.», 1967, V.239, No.10, p.1557～1564。
[25] В. И. Смирнов, Обжиг Медных Концентратов, Металлургиздат, 1965。
[26] А. Н Крестовников ит. д., Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций, Металлургиздат, 1963。
[27] И. С.Морозов ит. д., Ж. Неор. Хим., 1958, No.10, с. 2366。
[28] 日本金属学会誌, 1975, No.3, 240～246; 1973, No.9, 986～992。
[29] 云锡公司中心试验所情报室编, 日本光和法, 1974 年, 内部资料。
[30] Изв. Вуз. Ц. М., 1972, No.1, с. 24～28。
[31] Изв. Вуз. Ц. М., 1966, No.5, с. 35～42。
[32] 日本矿业会志, 1972, No.7, p. 435～448。
[33] Inst. of Min. & Met., Trans/Sec. C, 1969, V.78, p. 206～213。
[34] Erzmetall., 1974, No 7～8, 371～378。
[35] Trans. SME/AIME, 1972, V.252, No.3, 307～313。
[36] Can. Metall. Q., 1969, V.8, No.4。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

[37] Trans. SME/AIME.1973, V.254, No.1。
[38] C. A., 1970, V.73, No.59591。
[39] J. Less-Com Met., 1970, V. 22, No. 3, p. 327～329。
[40] Met. Trans., 1970, No.10, p.2723～2731。
[41] E/MJ, 1969, V.170, No.12, p.59～64。
[42] 南京钢铁厂钴车间，钴生产小结技术资料，1975年，内部资料。
[43] 中南矿冶学院有色冶金系氯化组编，氯化焙烧，1971年，内部资料。
[44] 中南矿冶学院氯化焙烧大连现场组编，黄铁矿烧渣竖炉高温氯化焙烧(试生产情况总结)，1971年，内部资料。
[45] 昆明工学院，昆钢上厂红铁矿球团焙烧固结机理的研究，内部资料。
[46] С. И. Тарабаев, Солянокислотный Метод в Металлургии Свинца и Цинка, АЛМА-АТА., 1962。
[47] 国外重金属冶炼，1974年，No.3。
[48] 云锡公司中心试验所情报室编，国外锡工业，1974年，No.3。
[49] 天津化工厂编，高钛渣沸腾氯化讲义，1973年，内部资料。
[50] 贵阳铝镁设计院编，镁热法生产海绵钛总结，1973年，内部资料。
[51] 中南矿冶学院轻冶教研室编，镁冶金现场教学参考资料，1974年，内部资料。
[52] Peter A. Wright. Extractive Metallurgy of Tin, 1966, p.199～207。
[53] D. M. Liddell. Handbook of Non-Ferrous Metallurgy. Pt. Ⅱ, 1945, p.547～548。
[54] Mining Mag., V.81, (Sept.), 1949, p.137～143。
[55] Inst. of Min. & Met., Trans/Sec. C, 1967, No.724, p.145～153。
[56] 有色金属，1966，No.4，20～23页。
[57] 云锡第三冶炼厂等，锡中矿回转窑高温氯化改进流程试验，1974年，内部资料。
[58] Metals Ab., 1971, V.4, Oct., No.420342。
[59] 蒋安仁编，有色金属(综合利用专辑)，上海科技出版社，1965年。
[60] Trans. Inst. Chem. Eng., 1973, V.53, No.4, p.293～301。
[61] 鉄と鋼，1962，V.48，No.990，p.432～435。
[62] 日本矿业会誌，1963，V.79，No.899。

地质论坛 BBS.53001.COM
http://bbs.53001.com/

[63] 金属材料技术研究所研究报告，1965，V 8，No.2，p.103～110。
[64] Eng. & Min J.，1973，V.174，No.2，p.26。
[65] 中南矿冶学院科技情报室编，矿冶科技（冶金专辑），1974 年 1 月。
[66] Цветные Мет.，1972，No.3；1971，No.2，No.5。
[67] Изв. Вуз.，Ц. М.，1975，No.3，с 66～69；1972，No.1，с 61～63；1971，No.1，с 69～72；No.5，с 84～86。
[68] 山东招远金矿等，金精矿火冶流程——回转窑高温氯化挥发扩大试验总结报告，1970 年，内部资料。
[69] В. В. Лодейщикова, Техника и Технология Извлечения Золота из Руд за Рубежом，1973。
[70] Ж.Р.М.，1975，No.6 Г 481 П。
[71] Цветные Мет.，1973，No.6，с 26～29。
[72] Химия и Химич Техн Ред и Ц М. АНУзб ССР инст. х.，1974，с.111。
[73] 日本矿业会，昭和 46 年度秋季北海道矿业大会资料，1971。

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第三章　氯化离析

第一节　概　　述

氯化离析过程(简称离析法)，是指在矿石中加入一定量的碳质还原剂(煤或焦炭)和氯化剂(氯化钠或氯化钙)，在中性或弱还原性气氛中加热，使有价金属从矿石中氯化挥发并同时在炭粒表面还原成为金属颗粒的过程。它既不是单纯的氯化挥发过程，也不是单纯的还原过程，而是两者的结合，可视为氯化焙烧的一种特例。离析法的目的，在于使矿石中呈难选矿物形态存在的有价金属转变为金属颗粒，随后可用常规的选矿方法富集，产出品位与回收率均比较高的金属精矿。因此，离析法实际上是选矿工艺过程中一种矿石预处理的方法，只用来处理一些低品位或难选氧化矿或硅酸盐矿石。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

按现有离析法工艺的特点，可以将它区分为两种类型，即一段离析法和两段离析法。一段离析法是将矿石与还原剂、氯化剂预先混合，使混合料的加热和氯化离析反应同在一个反应器中完成；两段离析法是先在一个加热设备中，于氧化气氛条件下预热矿石至离析反应所需的温度，然后移至专门的离析反应器中加入氯化剂和还原剂进行离析反应。

离析法是一九二三年在智利对含有少量食盐的氧化铜矿石进行还原焙烧-氨浸试验时发现的，至今已有五十多年的历史。

国外离析法的发展经历了颇为曲折的过程。远在三十年代初期，资本主义国家的垄断公司为了掠夺殖民地的矿物资源，曾在非洲按两段离析工艺先后建立了两个试验厂。因为操作技术上的困难和作业成本高，这两个试验厂仅工作了几个月便关闭了。当时由于资本主义世界经济危机频繁，铜价下跌，铜的生产仅限于使用易选的硫化矿。直到五十年代初，由于资本主义国家扩军备

战的需要，对铜的需要量急剧增加，各国氧化铜矿大量开发，离析法的研究才又被重视起来。

一九五五年开始，美国矿业局采用一段离析工艺对离析法进行了研究，采用了间接加热的不锈钢制回转窑作为离析反应器。根据研究结果，于一九六〇年在美国莱克休(Lake Shore)矿建成了规模为175吨/日的中间工厂，随后于一九六二年初又重建了一座500吨/日(用两座250吨/日的回转窑)的工厂。试验表明，间接加热的作业方式能够较好地解决离析反应温度与气氛要求的矛盾，所得离析效果很好。但是，这种间接加热的回转窑，由于受到结构材料机械强度的限制，不能适应大规模生产的要求，而且对燃料的质量要求较高，该厂只运转了三个月便关闭了。此后，美国矿业局曾改用直接加热的回转窑，秘鲁也曾用过多室竖炉，对一段离析法进行了研究，但研究工作的时间短因而很不彻底。

六十年代初，中非英美联合公司在赞比亚成立了名为“托尔科”(TORCO，是Treatment of Refractory Copper Ores的缩写)的研究小组，专门研究离析法。该研究小组在用直接加热的沸腾炉作为离析反应器失败之后，改用竖管反应器。这种炉子相当于将间接加热的回转窑竖了起来。试验虽然取得成功，但竖管反应器显然也难于实现工业化。后来，在竖管反应器结构的启示下，设计了日处理矿石10吨的两段离析套式沸腾炉，并取得了选矿回收率为75～93%的成果。为了给大型工业炉的设计提供可靠的依据，于一九六五年十月在赞比亚的罗堪纳（Rhokana）建成原定规模为250吨/日的工业试验厂，该厂至一九六七年五月又扩大为500吨/日。考虑到机械方面的原因，该厂已将离析炉移至加热沸腾炉外，亦即采用沸腾炉预热用移动床竖式反应器（竖炉）进行离析，并将工艺方案命名为“托尔科”法。该工业试验厂经过几年的努力，对设备及机械上的问题进行了反复试验与改进，于一九七〇年正式投入生产。与此同时，毛里塔尼亚矿山公司（SOMIMA）也按“托尔科”法建成了日处理能力为4000吨矿石的离析-选矿厂。

日本三井矿冶公司经过多年的研究，发展了一种与“托尔科”法有所区别的悬浮预热-回转圆筒离析的两段离析工艺，于一九七三年在秘鲁建成了日处理矿石 150 吨的中间工厂，试验也取得了成功。

可见，离析法的出现虽然比较早，但国外只是在七十年代才使之实现工业化的，其进展相当缓慢。离析法在国外发展缓慢的原因，主要是由于资本主义社会的经济危机频繁，铜价经常波动，因而对离析法的重视程度，在很长时间内处于不稳定状态。从技术上看，理论研究工作欠缺并脱离实际的需要，对离析法的特点及其反映在工艺和设备方面的要求，往往缺乏明确与深刻的认识，因而在实现工业化的过程中失去了它的指导意义。

我国也注意了对离析法的研究，现在，国内已按两段离析工艺建成了中间试验工厂，按回转窑直接加热一段离析工艺建成了规模为日处理矿石 200C 吨的生产厂，并投入生产。我国虽然对离析法的研究工作开展得比较晚，但其进展是迅速的，已在实践中积累了不少经验，为离析法今后的发展打下了良好的基础。

离析法目前仅限于应用在难选氧化铜矿的处理，而且刚刚迈入工业化阶段。至于其它矿石如含 Pb、Bi、Sb、Sn、Ni、Au、Ag 等矿石，虽然亦可产生离析反应，但对离析法实际应用的研究还很不够，其中只是对低品位镍矿石的研究较多。本章讨论的主要内容，是氧化铜矿氯化离析的基础理论和工艺应用的实例，至于氧化镍矿石的离析法，仅作粗略的介绍。

第二节　氧化铜矿氯化离析的理论基础

一、氯化离析过程的热力学

自然界中目前已发现的含铜矿物约为 170 种左右，这些矿物中的伴生矿物又是多种多样的，因此在大多数情况下还无法对具体矿物作出热力学上的分析。现在只能假定铜主要以 CuO 和 Cu_2O 的形态存在，对它们在离析过程常用温度(约 800°C左右)条件下可能发生的离析反应进行热力学计算，所得结果列于表 3-1。

表 3-1　　离析反应热力学计算结果[1]

序　号	反　　应	$\Delta Z^0_{800°C}$，千卡
1	$2CuO_{(固)}+2HCl_{(气)}\rightarrow 2/3\,Cu_3Cl_{3(气)}+H_2O_{(气)}+1/2O_{2(气)}$	−6.5
2	$Cu_2O_{(固)}+2HCl_{(气)}\rightarrow 2/3Cu_3Cl_{3(气)}+H_2O_{(气)}$	−13.5
3	$Cu_3Cl_{3(气)}+3/2H_{2(气)}\rightarrow 3\,Cu_{(固)}+3HCl_{(气)}$	−14.6
4	$Cu_3Cl_{3(气)}+3/4C_{(固)}\rightarrow 3/4CCl_{4(气)}+3Cu_{(固)}$	90.4
5	$Cu_3Cl_{3(气)}+3/2CO_{(气)}\rightarrow 3/2COCl_{2(气)}+3Cu_{(固)}$	67.3
6	$COCl_{2(气)}\rightarrow CO_{(气)}+Cl_{2(气)}$	−6.3
7	$COCl_{2(气)}+H_2O_{(气)}\rightarrow CO_{(气)}+2HCl_{(气)}+1/2O_{2(气)}$	−9.6
8	$2CuO_{(固)}+H_{2(气)}\rightarrow Cu_2O_{(固)}+H_2O_{(气)}$	−37.65
9	$2CuO_{(固)}+CO_{(气)}\rightarrow Cu_2O_{(固)}+CO_{2(气)}$	−37.94
10	$Cu_2O_{(固)}+H_{2(气)}\rightarrow 2Cu_{(固)}+H_2O_{(气)}$	−23.35
11	$Cu_2O_{(固)}+CO_{(气)}\rightarrow 2Cu_{(固)}+CO_{2(气)}$	−23.64
12	$2CO_{(气)}\rightarrow C_{(固)}+CO_{2(气)}$	3.95
13	$C_{(固)}+H_2O_{(气)}\rightarrow CO_{(气)}+H_{2(气)}$	−4.13
14	$CO_{(气)}+H_2O_{(气)}\rightarrow CO_{2(气)}+H_{2(气)}$	−0.3
15	$C_{(固)}+O_{2(气)}\rightarrow CO_{2(气)}$	−94.42
16	$CO_{(气)}+1/2O_{2(气)}\rightarrow CO_{2(气)}$	−45.24
17	$H_{2(气)}+1/2O_{2(气)}\rightarrow H_2O_{(气)}$	−44.94
18	$ySiO_{2(固)}+xNaCl_{(固)}+x/2\,H_2O_{(气)}\rightarrow x/2Na_2O\cdot ySiO_{2(固)}+xHCl_{(气)}$	−26（$x=2$时）

上表所列化学反应式几乎包括了离析过程中可能发生的各种化学反应，从计算结果可见：

从热力学方面看，氯化钠被水分解产生氯化氢的反应是较易进行的，而在氯化铜的氯化过程中，起作用的氯化剂实际上是氯化氢。

氧化铜及氧化亚铜均能被氯化氢氯化，生成挥发性较大的氯化亚铜（Cu_3Cl_3），比较之下，氧化亚铜氯化反应的 $\Delta Z^0_{800°C}$ 值比氧化铜负得多，亦即前者氯化反应更容易进行。

碳质还原剂及一氧化碳虽然能够有效地还原大多数的金属氧化物，但是对于金属氯化物来说却不是有效的还原剂，例如它们与 Cu_3Cl_3 反应的 $\Delta Z^0_{800°C}$ 值是较大的正值，而氢与氯化亚铜反

冶金地质论坛：http://bbs.3s001.com/
冶金地质论坛 3S001.COM

应的 $\Delta Z^0_{800\cdot C}$ 值为负，说明在离析条件下氢是氯化亚铜的有效还原剂。

氯化亚铜被氢还原所产生的氯化氢气体，如果我们能设计出一种适当的反应器型式，那么就可以使它反复地参加氯化反应过程，这就是离析法的氯化钠用量通常可以低于理论量的原因。

氧化亚铜及氧化铜均能被一氧化碳和氢直接还原成金属铜，而使铜以微粒状态仍然分散在原来矿物的晶格上。为了避免这种"就地还原"现象发生，要求离析过程的还原气氛不能过强；但另一方面，对于产生氢的水煤气反应来说，氧的存在也是不希望的。此一热力学分析结论与实践上离析过程对气氛条件的要求吻合。

二、氯化离析反应的动力学

1．氯化离析机理

(1) 食盐的分解和氯化氢气体的产生　在700～800°C温度下，食盐与二氧化硅在水蒸气作用下发生分解反应，可以生成氯化氢：

$$2\ NaCl + H_2O + SiO_2 = Na_2SiO_3 + 2\ HCl \qquad (3\text{-}1)$$

或

$$2\ NaCl + H_2O + xSiO_2 = Na_2O\cdot xSiO_2 + 2\ HCl \qquad (3\text{-}2)$$

当矿石中的 SiO_2 不是以单体存在时，氯化钠也可以与矿石中的含水粘土矿物按下式反应：

$$4\ NaCl + Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O = 4\ HCl + Na_4Al_2O_3\cdot 2SiO_3 \qquad (3\text{-}3)$$

热分析试验表明[39]，矿石中有无 SiO_2 存在对 NaCl 分解反应并不重要，正如 $CaCl_2\cdot 2H_2O$ 及 $MgCl_2\cdot 2H_2O$ 等含结晶水的盐在干燥过程中可以产生氯化氢一样，NaCl 可与水蒸气直接反应生成氯化氢：

$$2\ NaCl + H_2O = Na_2O + 2HCl \qquad (3\text{-}4)$$

但是如果没有水蒸气存在，即使加热至750°C也不产生氯化氢。这一点已被用完全脱水的 NaCl 所进行的试验所证实[43]。所以矿石中结合水或气氛中水蒸气的存在对 NaCl 的分解起着重要的作用。

(2) 氧化铜的氯化与挥发　上述反应产生的氯化氢与氧化铜

反应生成氯化铜和氯化亚铜是很容易进行的，这一点从表 3-1 的热力学数据也可得到说明。铜的硅酸盐，例如硅孔雀石与氯化氢亦可发生类似的反应。但氯化铜在高温下不稳定，容易分解为氯化亚铜。而单分子的氯化亚铜(CuCl)的蒸气压力很低，在 825°C 时仅 0.05 毫米汞柱，不能解释观察到的离析速度很快的现象。经进一步的研究查明，在离析温度下氯化亚铜主要系呈三聚分子(Cu_3Cl_3)状态挥发，它在 750°C 和 825°C 时的蒸气压，分别为 17 毫米汞柱和 40 毫米汞柱[65]。所以，在离析条件下最有可能的氯化反应是：

$$2\,CuO + 2\,HCl = 2/3\,Cu_3Cl_3 + H_2O + 1/2O_2 \qquad (3\text{-}5)$$

或

$$Cu_2O + 2\,HCl = 2/3\,Cu_3Cl_3 + H_2O \qquad (3\text{-}6)$$

(3) 氯化亚铜的还原　氯化亚铜蒸气在炭粒表面上被还原成金属铜并同时沉积在炭粒表面上的还原反应机理，有以下几种不同的看法。

有人认为，氯化亚铜蒸气是在炭粒表面上被氢还原而生成金属铜的，即

$$Cu_3Cl_3 + 3/2\,H_2 = 3\,Cu + 3\,HCl \qquad (3\text{-}7)$$

反应再生的氯化氢可以进一步与氧化铜矿物作用生成氯化亚铜，此一周期循环发生，使氯化氢在离析过程中可以循环利用。在离析条件下，氢的来源有二，一是碳质还原剂本身所含的挥发分的裂化，二是反应物料中产生的水或从矿石晶格中释放出来的结晶水发生水煤气反应：

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad (3\text{-}8)$$

产生的氢被化学吸附在炭粒表面并使氯化亚铜蒸气还原成金属铜粒，同时覆盖在炭粒表面上。

也有人研究认为，在离析过程中虽然存在许多次要的反应，但是主要的一个是氯化亚铜蒸气的还原。金属铜是氯化亚铜蒸气与炽热的炭粒及水蒸气接触时，直接按下列反应生成的：

$$2\,Cu_2Cl_2 + C + 2\,H_2O = 4\,Cu + 4\,HCl + CO_2 \qquad (3\text{-}9)$$

还有人认为，还原反应是按下列反应进行：

BBS.3S001.COM

$$Cu_2Cl_2 + H_2O = Cu_2O + 2\ HCl \quad (3\text{-}10)$$

$$Cu_2O + CO = 2\ Cu + CO_2 \quad (3\text{-}11)$$

$$CO_2 + C = 2\ CO \quad (3\text{-}12)$$

氧化亚铜的还原反应之所以在炭粒表面上发生，是因为炭粒是产生 CO 之所在。

虽然对于氯化亚铜蒸气被还原成金属铜的反应机理有种种不同的认识，但有两点却是应该肯定的，这就是：(1) 在氯化亚铜被还原的同时，产生氯化氢，再生的氯化氢又能使含铜矿物氯化；(2) 虽然氢可以用来作为氯化亚铜的还原剂，但是单纯用氢气却不能代替铜离析过程中的碳。试验证明，当仅用氢作还原剂时，所生成的铜呈细粒遍布于脉石和炉壁，而不是形成一种薄膜包围着炭粒，不利于用浮选法回收，因此，必需有一种固体还原剂作为金属铜沉积和发育的核心[4]。

2．离析反应的速度

对反应过程机理的研究，只是研究反应过程动力学的一个方面，更为重要的是需要研究反应体系中各种反应速度，并找出在一定条件下，哪一个反应的速度是整个反应过程的速度限制步骤，进而研究影响此一速度限制步骤的各种因素，以达到有意识地控制并创造有利的反应条件，加速反应进程的目的。但是从有关离析反应过程方面的研究报导来看，试验研究工作还不多，可以说仅仅是开始。下面介绍的只是一个根据沸腾炉预热-竖炉离析而设计的两段离析工艺的研究结果[1,5,5]。

研究表明，在离析反应过程的三个阶段中，氯化钠分解产生氯化氢，其分解速度是很快的，在瞬间即达到氯化氢的平衡压力；氧化铜矿石的氯化反应虽然最初的速度是很快的，但是随着反应的进行，其速度逐步降低，最后变得极慢，而生成的氯化亚铜的挥发是极快的；氯化亚铜的还原反应也非常迅速，并且比氯化反应还要快。可见，在上述三阶段反应中，氯化氢与矿石中的氧化铜的氯化反应速度是最慢的，也就是在离析条件下的所谓速度限制步骤。为什么氯化反应在进行了一段时间后速度逐渐变慢呢？有

人认为，这是因为随着反应的进行，氧化铜有很大一部分离析出去了，剩下的氧化铜已不多，氧化铜与氯化氢接触面积减少，反应阻力增大，因而速度变慢[7]。

应当指出，最初的氯化速度是很快的，它几乎能比得上其它的反应速度，但是，这并不重要，因为这种情况仅持续几秒钟。随着铜的转化率增加，氯化速度很快降低，而与求得合理的离析效果所需的全部时间相比，这最初的几秒钟是可以忽略不计的。

在影响离析过程氯化反应速度的各种因素中，有两个是主要的。一个是在不影响氯化亚铜还原速度的前提下，适当地增加离析过程中氯化氢的分压；另一个是要求离析气氛中有适当的还原强度，主要是要求气氛中含有适量的一氧化碳，因为它的存在可以加速氧化铜的氯化反应速度。当气氛中无一氧化碳时，氧化铜的氯化按(3-5)式进行，即

$$2\,CuO + 2\,HCl = \tfrac{2}{3}Cu_3Cl_3 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

若气氛中有适量的一氧化碳存在，氯化反应速度的加速是由于一般的动力学规律所支配，即高价氧化铜还原为更活泼的氧化亚铜，后者氯化反应速度较快。这种情况也在其它有价态变化的氧化物中出现，一般地说低价氧化物氯化速度较快。

但离析气氛中还原性气氛不宜太强，如果太强就会发生（3-11）式的“就地还原”反应，即

$$Cu_2O + CO = 2\,Cu + CO_2$$

这亦会导致离析效果变坏。试验指出，一氧化碳对氧化铜矿氯化反应速度的促进作用，在一定范围内随一氧化碳浓度的升高而增强，但有一个极限值，超过此极限值则反应速度不再增加。此极限值也是温度的函数，温度低则极限值高，750°C时为10%CO，825°C时降至5%CO。一氧化碳浓度超过20%时，发现铜的离析效果开始下降。可见，气氛中的还原性气体浓度可以在一个较宽的范围内变化而仍然可以得到较满意的离析效果。

但是，实际上矿石中的铜不能完全离析出来，难免有一部分会被“就地还原”。所以，矿石离析之后通常还必须通过细磨作业，

使铜尽可能地解离出来，以提高浮选作业指标。

如前所述，由于离析法的理论研究还很不充分，远远落后于工艺实践的要求，因而上述的基础理论，还很不足以解释氯化离析过程所出现的全部现象以及更有效地用来指导实际工艺过程的进行。对于离析法（尤其是一段离析法）设备和工艺的对立统一规律、主体设备与装置的相似规律等需要解决的重要问题，几乎还没有进行过比较细致与深入的研究。目前，对离析法这一特殊运动形式的内在规律性，仍然是掌握得很不够的，有待进一步通过实践加以解决。

第三节　氧化铜矿氯化离析工艺

一、典型工艺流程

以下介绍四种规模较大并具有不同特色的氯化离析工艺，以便了解这种方法应用的状况。

1．回转窑间接加热一段离析工艺[8]

美国矿业局采用这一工艺对亚利桑那州的莱克休矿进行了研究。该矿是一种氧化铜矿和硫化铜矿的混合矿体，含有大量硅孔雀石（$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$），含铜量波动在1.5～2.25%之间，矿石含水分3～4%。

规模为175吨矿石/日的试验厂采用了如图3-1所示的工艺流程。

原矿经两段破碎，然后通过6目振动筛，筛上再经冲击破碎机破碎至通过6目筛子，与筛下产品一起进入细矿仓进行配料，加入－20目的食盐及－48目的石油焦。矿石与食盐及石油焦充分混合，混合料用斗式提升机运至混合料仓，准备加入焙烧窑。

离析窑用12毫米厚的316号不锈钢板卷焊而成，内径为1.36米，长14.62米，两端锥缩至内径为0.76米。烧天然气的火箱长9.5米，内径1.88米，将离析窑的中间部分包在火箱内，窑两端各有约2.44米伸在火箱外面。沿火箱水平方向装有14个天然气烧嘴，用作离析窑间接加热的热源。火箱内及回转窑内设有温度

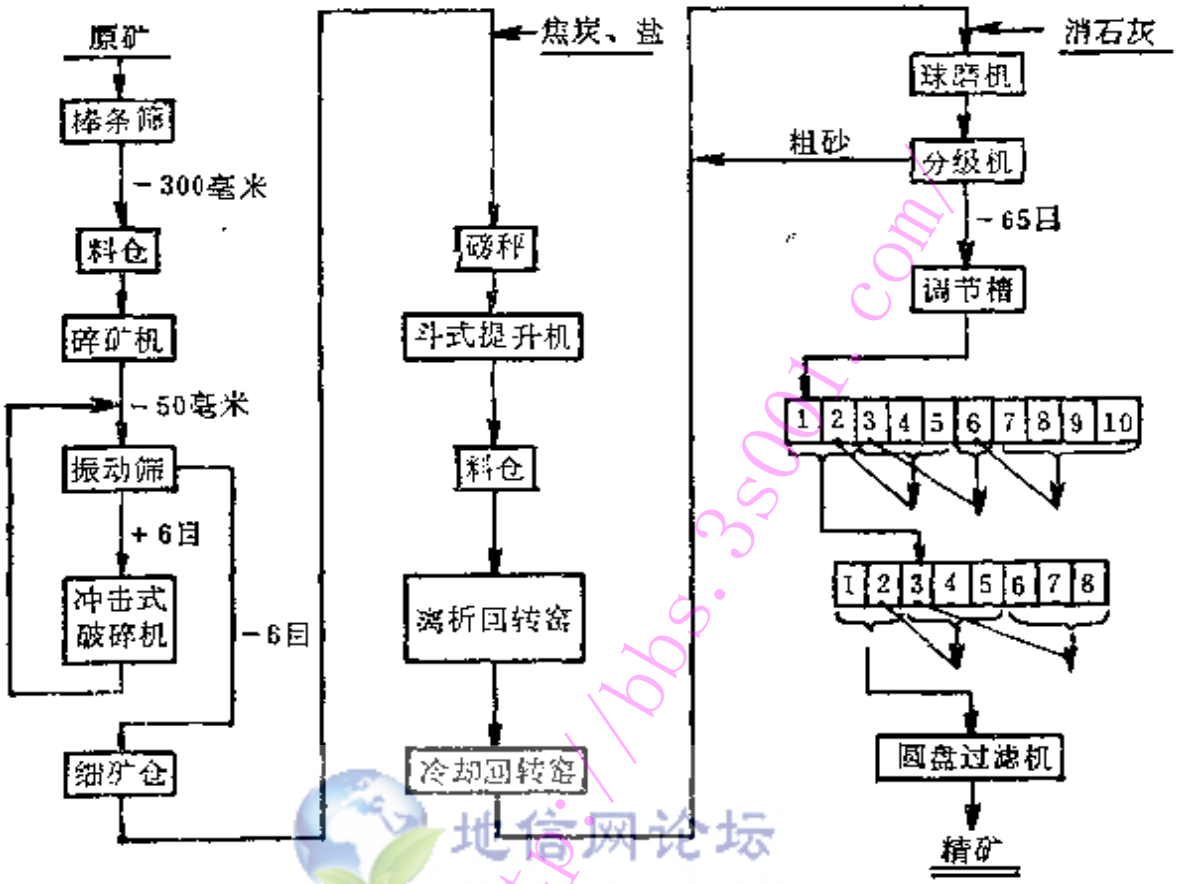


图 3-1 回转窑间接加热一段离析流程图

控制系统。

混合料以可调速的加料器按每小时 7.5 吨的速度加入回转窑内，加料器伸入窑内约 0.81 米，在窑尾与加料器之间装有密封环以防止炉气外逸。在距加料端约 6.6 米处，窑内温度达 716～815°C，在此温度下，混合料停留时间约为 18 分钟，然后逐步降温至 600°C，再从卸料端排入冷却回转窑内。在那里，焙砂温度逐渐降至约 95°C，另加入适量的消化石灰，用皮带运输机给入一台 ϕ 1.61×3.22 米的球磨机中磨细，用分级机将大于 65 目的粗砂返回球磨，小于 65 目的溢流矿（矿浆含约 25% 的固体）输送至调节槽中。在调节槽内加入黄原酸钾、甲基异丁基醇及适量的石灰，将矿浆的 pH 值调至 11.5，然后通过浮选产出精矿及尾矿。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

中间工厂的离析效果很好，在某些情况下还超过了原来实验室试验及扩大试验所得结果。现将1960年11月份27天操作的平均结果列于表3-2为例。

表 3-2　　回转窑间接加热一段离析效果

物料	含量，%					Cu分布率，%
	Cu	Fe	CaO	SiO_2	Al_2O_3	
原矿	1.81	13.7	—	—	—	100.00
精矿	50.09	3.2	2.6	13.3	0.8	87.15
尾矿	0.23	—	—	—	—	12.85

试剂单耗为（公斤/吨矿）：

NaCl	~13	焦炭	~8
石灰	~2	黄酸钾	~0.228
甲基异丁基醇	0.046		

中间工厂试验成功后，又新建了两台日处理250吨矿的间接加热回转窑。考虑到间接加热热耗大，设计中增设了废热利用设备将矿石预热至200～300°C。投产后事故较多，再加上经济上的原因，该厂不久便关闭了。

这一工艺的优点是，能够使离析反应器内的气氛不受燃料燃烧的干扰，较好地解决离析反应温度与气氛要求的矛盾，因而所得结果是令人满意的。但这种工艺受到回转窑结构材料机械强度的限制，而且对于燃料质量的要求也比较高，因而对于大规模生产是难于适应的。

2．沸腾炉-竖炉两段离析工艺[5,9,10,11]

前已述及，这一工艺方案又名“托尔科”法。采用这一工艺而又比较成功的是赞比亚罗堪纳工业试验厂，现在该厂已作为罗堪纳铜冶炼厂的附属车间，产出的高品位铜精矿送该厂反射炉处理。现将该厂的工艺流程及主要设备叙述如下：

（1）原料的特点及制备　该厂现在处理的是在试验期间被认

为最难选的明多拉 (Mindola) 北部产出的氧化铜矿石。铜矿物有孔雀石，假孔雀石 [$Cu_5(PO_4)_2(OH)_2$]，硅孔雀石，辉铜矿，含铜锰土及含铜云母。脉石主要由石英及高岭土组成。其化学组成见表 3-3。除明多拉北部矿外，还处理了少量的低级氧化铜精

表 3-3　　明多拉北部矿的化学组成

组　分	Cu	S	Fe	Ca	Mg	Co	CO_3^-	Cl^-	Mn
含量，%	3～5	0.2	3.2	0.38	3.31	0.13	1.20	0.01	0.28

矿，含铜品位为 8～18%。

矿石准备作业包括以下工序：由露天采场的矿石堆来的原矿先经颚式破碎机、标准圆锥破碎机及短头圆锥破碎机三段破碎至小于 25 毫米，含水分约 8～18%，进而用回转干燥机进行干燥至含水约 2～3%。然后再经棒磨机细磨至 +70 目占 20～25%，−325 目占 55～60%，满足了离析和浮选的要求。经上述处理的矿石，送至两个容量各为 200 吨的粉料仓储存，准备进行沸腾预热。

燃料与还原用煤的热值及成分分析数据列于表 3-4。粉煤粒度 −200 目占 90%。

表 3-4　　煤的分析结果，%

产　地	发热值 千卡/公斤	灰　分	固定碳	挥发分	硫	水
王　基	7350	12.3	61.1	26.6	1.7	1.3
马木巴	6650	18.0	61.5	20.2	2.4	1.6

(2) 沸腾炉预热　沸腾炉内径 5490 毫米，炉膛高度 6100 毫米，最大生产能力为 600 吨矿/日。炉壳用软钢制成，内衬是两层粘土砖，其厚度为 345 毫米。外保温层是由石棉和一种隔热粉混

合料组成，厚度为 115 毫米。干燥矿石粉用星形给料机并以人工调节直流电机的转速控制给料量，采用流态化输送装置，经过两根对称安装的直径 150 毫米不锈钢管加入沸腾炉内（见图 3-2）。进矿管的出料口与炉底空气分布板的垂直距离为 1220 毫米。

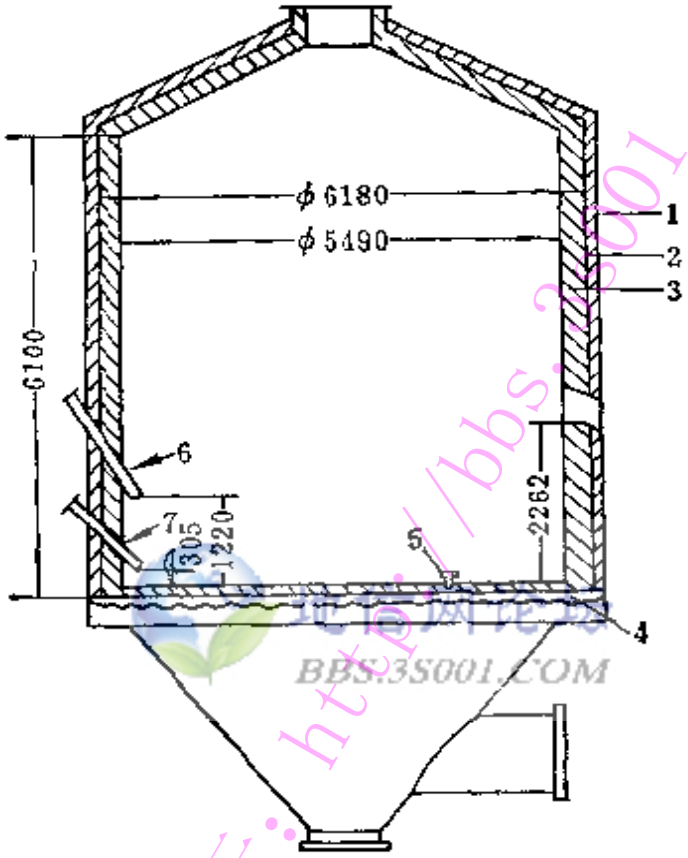


图 3-2　赞比亚罗塔纳离析厂沸腾炉

1—外保温层；2—炉子外壳；3—内衬；4—分布板；5—风帽；6—下料管；7—煤粉喷枪

燃烧用的粉煤，用低压空气（风压 425 毫米汞柱，风量 0.7 米^3/分）送至三个直径 75 毫米的喷嘴，其中两个喷嘴的喷口距离空气分布板 305 毫米，第三个喷嘴的喷口距离空气分布板 915 毫米。沸腾炉的排料溢流口位于矿石加入管对面，在空气分布板上 2262 毫米处。空气分布板共有 307 个风帽，其中心线相距 254毫米，风帽基杆直径 25 毫米，风帽直径为 47 毫米，每个风帽上有 8 个均匀分布直径为 6 毫米的进风道。

沸腾炉用一台三级离心式鼓风机，最大风量为 18600 米^3/小

时，风压最大为425毫米汞柱，生产上所需风量一般为9420～11520米^3/小时，风压在360毫米汞柱左右，鼓风温度为80～85°C。

沸腾炉线速度在沸腾层为0.549米/秒，而在炉顶为0.61米/秒。炉内压力分布为：炉底160毫米汞柱，沸腾层上部760毫米水柱，炉顶380毫米水柱，在此情况下，竖炉顶部压力为380～457毫米水柱。沸腾层温度一般为750～760°C，在此条件下，炉顶温度高达770～780°C，而一级旋风收尘的烟气温度高达800°C，说明从沸腾层至干法收尘器，烟气继续在燃烧。炉内温度主要依靠调节一个喷嘴的煤量来控制，其余喷嘴的煤量（约占总煤耗的45～50%）和鼓风量一般保持恒定。烧煤粉时，沸腾炉-竖炉系统的燃料率为7.5%～8.3%，热耗55万千卡/吨矿石。沸腾炉废气含氧量为1～2%，有时高达5%。

（3）竖炉离析　经过沸腾炉预热的矿石通过溢流口，沿炉内壁的一个沟槽进入离析竖炉。离析反应剂（食盐与煤）计量地通过流态化密封（或文氏管式的喷气管）装置由给料管从反应炉中心加入，并插入料层600毫米，以防止氯化氢或其它氯化物的迅速挥发和离析煤的强烈燃烧。反应炉内气氛含氧一般不超过1%，整个系统没有什么漏风。

自1969年起，将原来的单室竖炉改装成为双室竖炉。其原因主要是原来的单室竖炉与沸腾炉的生产能力（20吨/小时）不相适应，离析反应时间不够，影响离析效果；而且返尘量很大，约占沸腾炉料的63～68%，可用其中的一个竖炉单独处理返尘。改装后的竖炉处理能力可以提高到25吨/小时。双室竖炉的主要尺寸见图3-3。

竖炉内衬是采用耐腐蚀的耐热混凝土浇铸，成形和光滑度都可以得到保证。竖炉的工作温度往往比沸腾炉内沸腾层的温度高5～10°C，如当沸腾层温度为750°C时，则竖炉上部温度可达760°C，而且炉内自上而下温度逐步升高，排料口的温度往往是800～820°C。其原因估计是：烟气离开沸腾炉后并未停止燃烧，

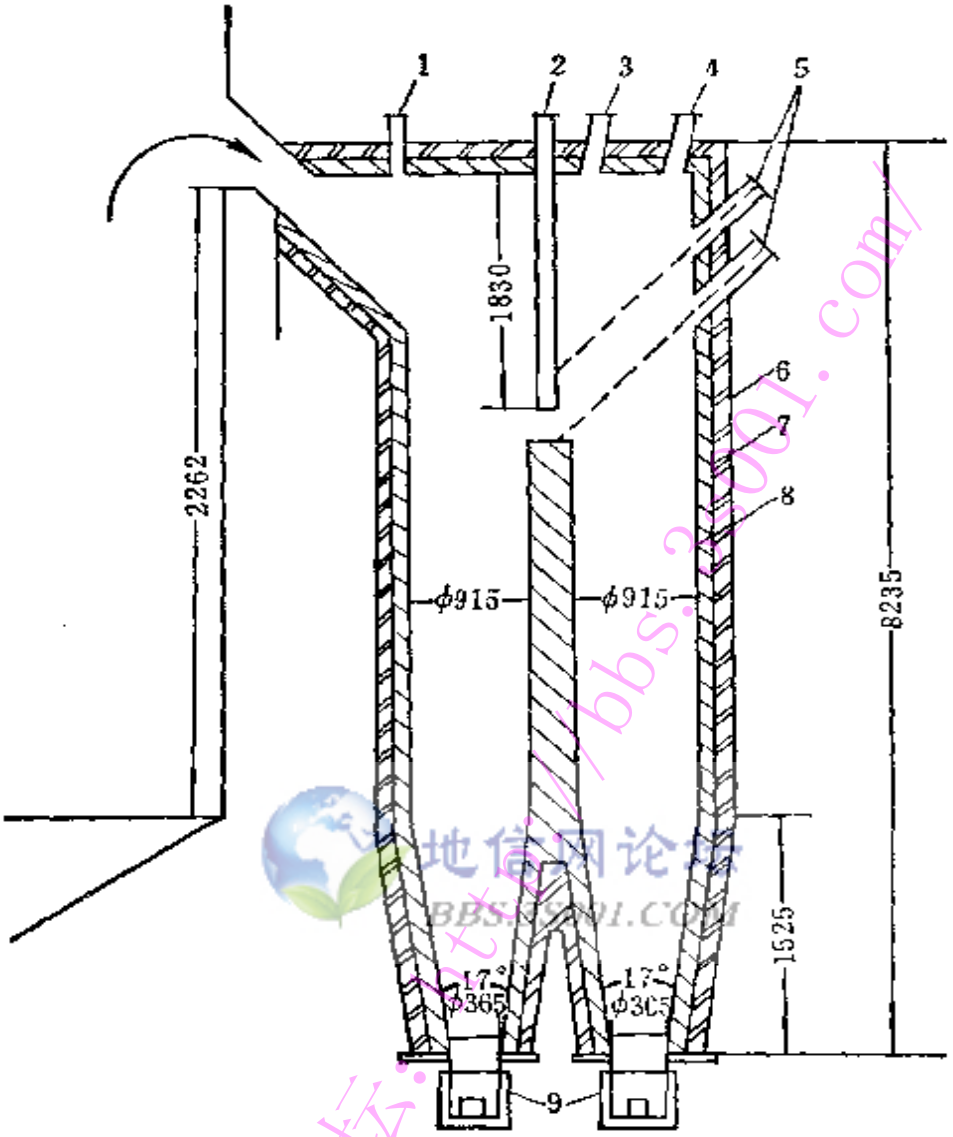


图 3-3 赞比亚罗琅纳离析厂反应炉（双室）

1—气体取样孔；2—煤盐管；3—一级旋涡返尘管；4—二级旋涡返尘管；5—料层控制测压管；6—外保温层；7—炉体外壳；8—内衬；9—排料阀

矿石仍继续被加热；炉壳和旋风收尘器的保温较好，散热损失少；沸腾炉与竖炉的连接结构设计得很紧凑，溢流通道很短，两个炉子基本上是一个连接的整体。从现在的使用情况看，离析竖炉每两年需大修一次。

竖炉的排料装置是这一工艺方案中一个比较突出的机械装置问题，经过一系列试验和改进，最后选定了一个较理想的排料装

置——间歇气动式套筒排料阀，见图 3-4。排料阀结构主要由四个部分组成：套筒机构部分（见图 3-5），由固定内套（侧面具有两个排料孔）、固定内套底座和可以上下移动的套筒组成；自动控制的执行机构部分，用来控制活动套筒的移动行程和周期，由与活动套筒连接的连杆机构和气缸组成；排除故障机构部分，由圆锥形的内套筒底座、插板座和插板组成，在正常情况下，插板是固定内套筒的筒底，炉料只能从内套筒的侧孔排出，当排料发生堵塞时，就可以拉开插板，排除故障；密封箱部分，其作用是避免离析熔砂氧化，由排料箱和顶部、下部排料漏斗组成。套筒和排除故障机构都是采用一种比 316 L 号不锈钢还好的镍基耐热合金材料（INCONEL 600）制成的。执行机构和密封箱部分采用 316 L 号不锈钢，其余部件均为软钢。

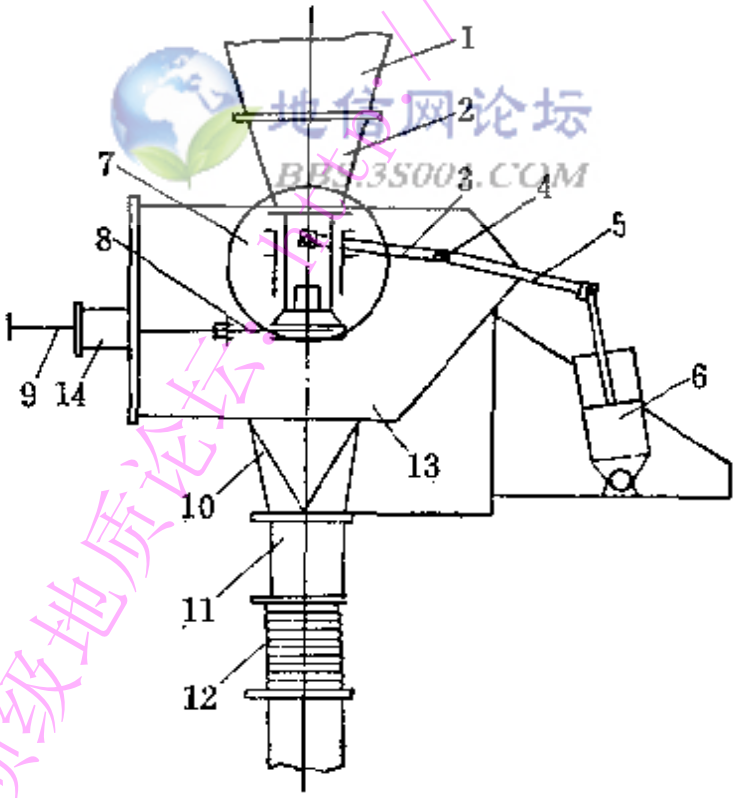


图 3-4 排料阀动作原理图

1—反应室下部；2—漏斗；3—套筒臂；4—连接轴；5—连杆臂；6—气动缸；7—活动套筒动作部分；8—事故插板；9—手动闸把柄；10—下料漏斗；11—连接短管；12—伸缩管；13—排料阀密封装置；14—把手密封装置

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

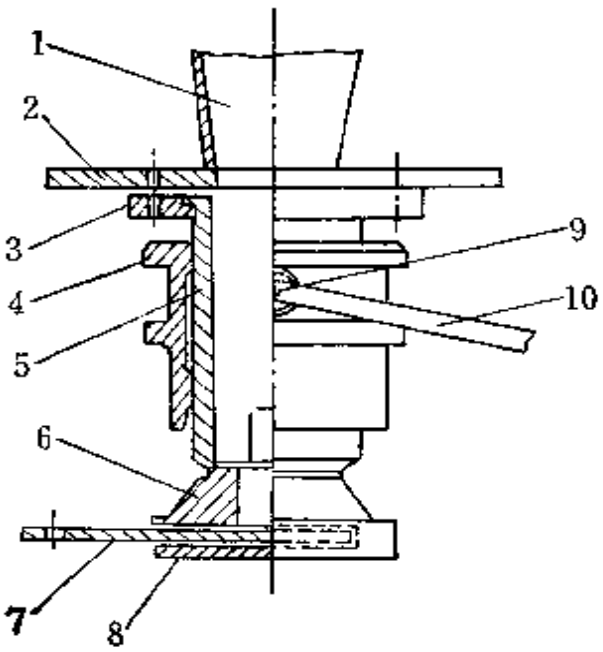


图 3-5 排料阀套筒结构

1—下料漏斗；2—排料阀外壳；3—两半联接法兰；4—活动套筒；5—固定内套；6—套筒底座；7—事故插板；8—插板座；9—爪子；10—套筒臂

这种排料阀的优点是结构简单、易于更换，排料口虽然比漏斗式排料口要大，但其侧面排料方式使它能畅通排料，又不至于突然漏矿，影响排料的稳定性，因而影响离析效果。据该厂的实践经验，套筒每个月要用砂纸打光，八至九个月更换一次。

为了控制最有利的料层高度，在竖炉上部和中部的侧面插入两支由316L号钢制成的压力管。压力管由两支同心管组成，外管直径为20毫米，内管直径为12毫米。两支管同时送入压力为1.05公斤/厘米^{2}及流量为1.5～2立升/分的空气。由于炉料高度不同，炉料的密度也不同，管内产生的反压也不同，这个压差就是炉内炉料的密度，也是料层高度的一种尺度。据模拟试验和生产实践得出对离析反应最好的“压差”作为自动控制系统的给定值。生产中用这个给定值与测出的“压差”的区别来自动调节排料阀的排料时间与周期。

原来单室竖炉套筒的开关时间和周期定为开阀20秒，关阀40秒，开关周期的频率为60次/时。改为双室后每小时开、关周期的频率为17次，排料时间只有5秒而阀门关闭时间为3分钟左右。炉料在竖炉内的停留时间为10分钟左右。

竖炉的焙砂经套阀排至密封的水淬槽。槽子是软钢制成，内衬为不锈钢。产生的大量水蒸气用直径762毫米钢管排出，管内有几排喷水装置以捕集水蒸气带走的细尘。水淬水量为80～100米^3/时。液固比一般为4～5，矿浆的pH值为6～7，含Cl^-为

0.04～0.05%，矿浆温度为 60～65°C。

（4）收尘系统　由两级干法收尘和一级湿法收尘组成。一级干法收尘器是两个内径为 2100 毫米的普通旋风收尘器，每个的返尘管都装有一个流态化密封装置。工作温度 770～800°C，压力降 75 毫米水柱。二级干法收尘器为四个内径 910 毫米的旋风收尘器。每两个的返尘合併在一起并采用风力文氏管的输送方式直接返回反应炉。其工作温度 700～750°C，压力降为 125 毫米水柱。两级干法收尘的总效率高达 96～97%。干法收尘两级的返尘量为沸腾炉料的 60%左右。其中有 70%来自一级旋风，30%来自二级旋风。尘的粒度为－325 目占 50～55%，返尘温度一般在 760～790°C，含 Cl^- 0.035%。返尘管上装有一个 316 L号不锈钢制的膨胀节，以便克服膨胀引起的变形。一级、二级收尘器的保温措施基本上和竖炉相同。

湿法收尘器是一个 3050×3050×3050 毫米的箱子，其中用百页窗式的隔板将它分为三室，用三个供水系统供水以降低烟气温度并捕集烟尘。供水量总共为 55～58 米³/时。废浆的液固比为 35～40，pH 值为 5～6，水中含 Cl^- 为 0.05～0.08%。废浆与选厂的尾矿水一同送至尾矿坝。此种收尘器可以将500～600°C的烟气降至 100°C以下，收尘效率高达 98～99%。

（5）流态化密封装置　离析车间的干法收尘系统和沸腾炉的进矿都有流态化密封装置。这种装置实际上是一个按照“气升”原理设计的物料输送装置，主要由三个部分组成（见图 3-6 和图 3-7）：沸腾槽、进料与排料管和两个位置有一定要求的高压风管。其中风压较大的管沿着排料管的中心线吹风，起着物料输送的作用；另一个风压较小的风管同样朝着排料管的方向吹风，主要是使物料处于“沸腾”状态。吹风压力的大小主要取决于输送物料的性质如粒度、比重、在空间的密度、进料管与排料管的静压力等等。据罗堪纳厂的经验，在收尘系统的流态化密封装置中，“气升”管的风压一般为 1.2～1.4 公斤/厘米²，“沸腾”管的风压为 0.21～0.35 公斤/厘米²。使用在沸腾炉给料系统时，“气升”管的

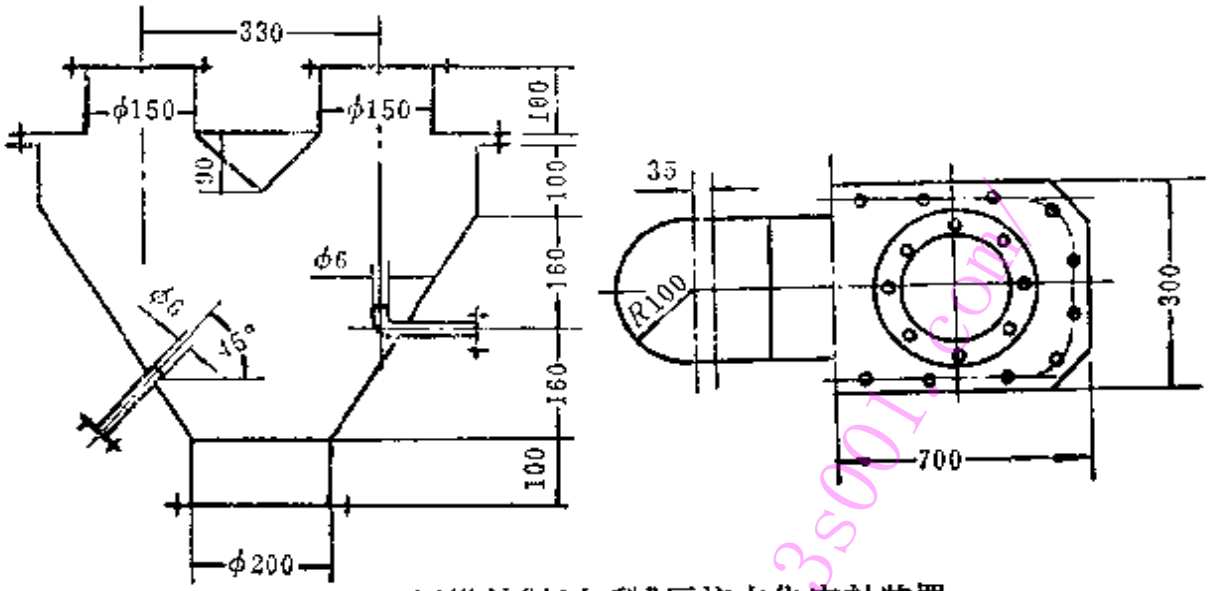


图 3-6　罗堪纳"托尔科"厂流态化密封装置

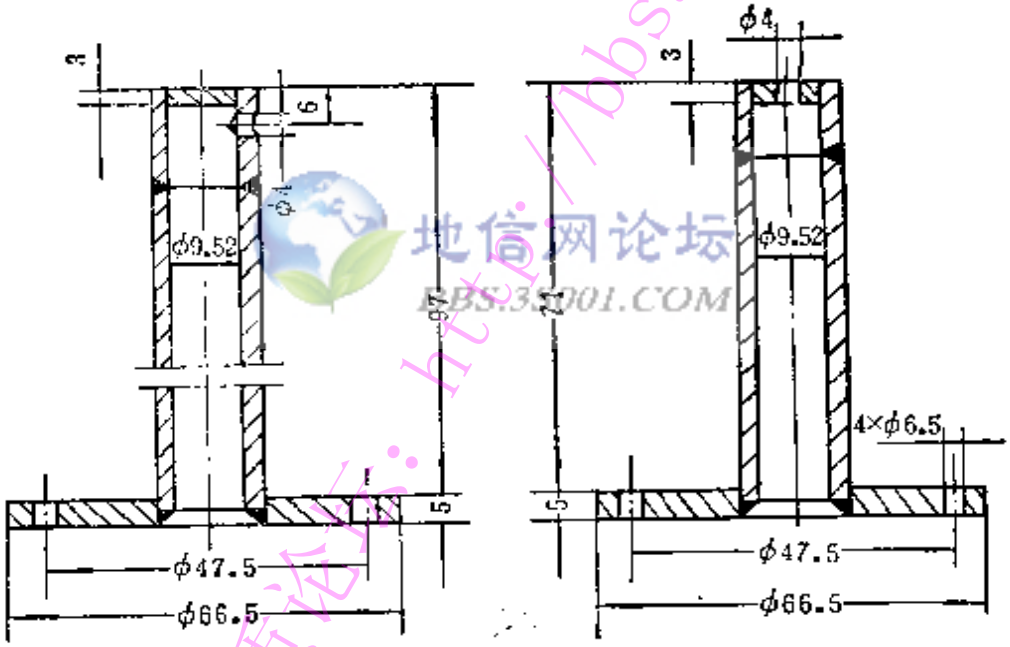


图 3-7a　流态化密封装置的压缩空气喷嘴

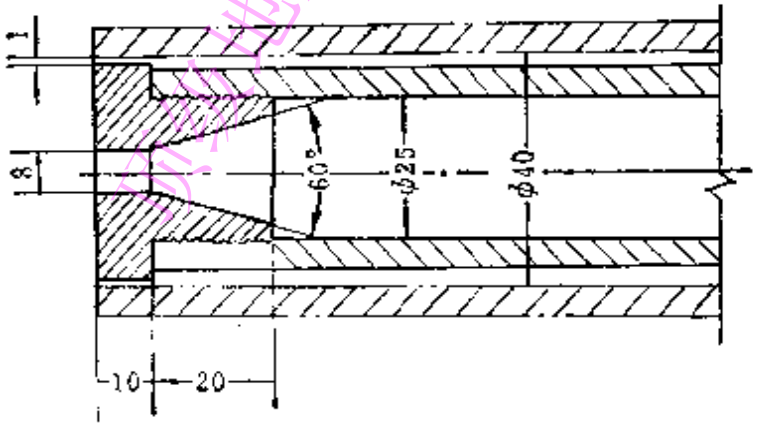


图 3-7b　高压风管喷嘴（改进型）

地信网论坛 BBS.3S001.COM
地信论坛 http://bbs.3s001.com/

风压一般为 2～2.8 公斤/厘米^2。最近毛里塔尼亚的阿克慕特厂在流态化密封装置上又有新的发展，如图 3-8 所示，即槽面由方锥面改为半球面，以降低物料输送阻力和死角，同时可以减轻磨损。槽面可以用耐磨水泥或耐热混凝土作内衬。箱底中间是最易

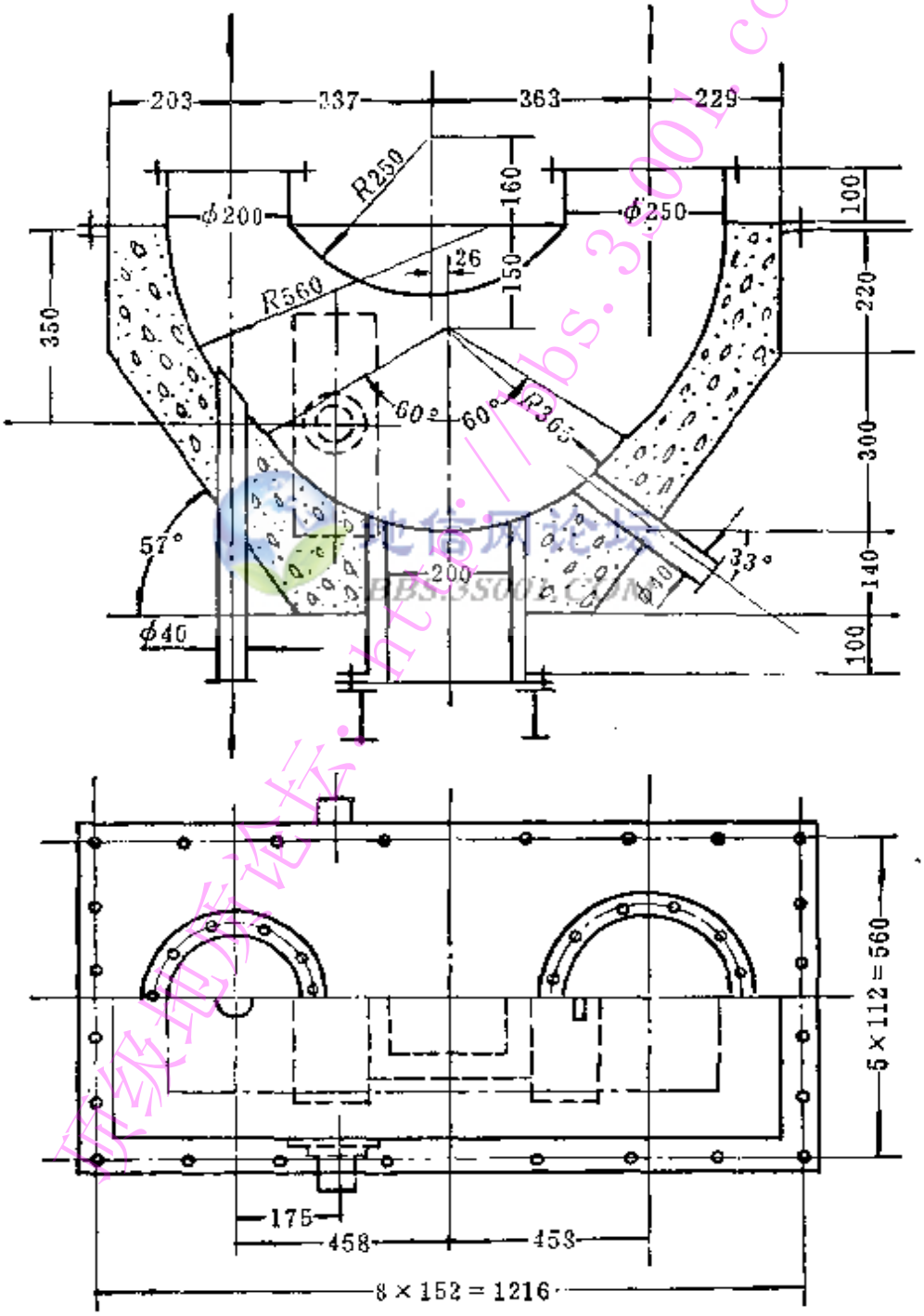


图 3-8　阿克慕特“托尔科”厂流态化密封装置

磨损的部位，有一块与清理套管焊在一起的耐磨钢板，这样更换钢板、排除故障和排料都很方便。

流态化密封装置有如下优点：结构简单，使用方便；在旋风收尘系统使用可以显著提高收尘效率；在炉子正压操作条件下用它来给料可以保证给料畅通、稳定入炉，而且可以保证炉子的密封性。

（6）浮选作业　离析焙砂的浮选工艺流程为一次粗选，一次扫选及两次精选。采用 1433 毫米和 500 毫米的法格伦机械搅拌式浮选机。离析焙砂不经磨矿直接浮选。矿浆温度为 60～65°C，药剂制度是：

戊基钾黄药	250～400 克/吨矿
5～6 碳直链醇起泡剂	150～200 克/吨矿
250 号醚醇起泡剂	100 克/吨矿

矿浆 pH 值用石灰调至 10～11，浮选浓度为 20～25%。总的浮选时间为 9～10 分钟。

现在，全厂总回收率为 80～81%。离析浮选回收率 85～87%（不包括矿石加工和离析过程的烟尘损失等），尾矿含铜 0.5～0.7%。

该厂 1972 年产出含铜品位为 51.16%的精矿 13207 吨，1973 年产出含铜品位为 49.68%的精矿 13876 吨。

毛里塔尼亚阿克塔特矿的铜离析-浮选厂基本上是按上述流程设计的。全厂共有四个系统，每个系统的能力为 900～1000 吨矿/日。设计年产高级精矿 5 万多吨。自正式生产以来，主要指标列举于表 3-5。

上述沸腾炉预热-竖炉离析之工艺及其设备，具有如下优点：

（1）由于离析反应是反复进行的气固反应，所用的离析反应器可以使过程中产生的各种有用气体不至于被加热矿石的废气带走或冲淡，因而可以使氯化剂（食盐）的用量大为减少。实践表明，只有 0.3～0.5% 的食盐用量即可满足要求。因而，相应带来的腐蚀问题较小，铜的挥发损失也不大。但如果矿石中含钙超

表 3-5　　阿克慕特厂历年来主要指标

年　度	处理量① 吨/年	品位，%Cu	精矿量，吨	精矿品位 %Cu	回收率，%	金属量，吨
1971	234901	3.90	7500	62.6	51.3	4700
1972	672309	3.54	22700	65.1	62.6	14900
1973	909500	3.62	33400	61.0	64.7	21300
1974②	831000	3.08	25000	62.3	61.2	15600

注：① 不包括粗碎场被风吹走的细尘。
② 截至 1974 年 10 月份。

过 0.4～0.5%，则盐量要大大增加，高达 1.5%。

（2）离析反应速度快而且较完全，对于多种类型的矿石，只需在离析竖炉内停留 10 分钟左右便可获得满意的离析效果。

（3）沸腾炉预热矿石，传热好，温度均匀，易于控制，有利于稳定离析过程和提高企业的作业率。

（4）无机械传动部分，密闭问题比较容易解决，而且因为是正压操作，炉内气氛稳定。

（5）与其它炉型比较，这种炉型的生产能力大，设备结构简单，故基建投资较少。

但是，这一工艺及其所用设备也还有它的缺点：

（1）大量废热未能利用。阿克慕特厂最高的废热利用率只有 25%，而罗堪纳厂无废热利用装置，使热耗高达 55 万大卡/吨矿石。

（2）干料输送系统和烟尘的金属流失还是很大的。据“托尔科”厂的实践表明，烟尘带走的金属损失占全厂金属损失的 5～9%，因而全厂总回收率只有 80%左右。

（3）需要庞大的备料系统，要将矿石通过多次破碎与细磨才能得到较好的离析效果，故磨矿费用较高，劳动条件也不够好。

3．回转窑直接加热一段离析工艺[12,13]

这一工艺目前为我国某铜矿所采用。所处理的氧化铜矿是一

种高硅质深度氧化的难选铜矿，含铜量比较高，平均品位波动在1.38～2.39%之间。含铜矿物以孔雀石为主，还含有少量蓝铜矿、硅孔雀石和水胆矾等。铁的矿物主要为褐铁矿、磁铁矿，赤铁矿次之。脉石除铁质粘土外，还有石英、云母、石榴子石、方解石等。原矿中铁质粘土含量高达48%，一般为－200目；矿石含水27.1%，最大块度300毫米。

原矿的化学分析和筛分析分别列于表3-6和表3-7。原矿的物相分析为（%）：结合铜0.49～0.59，自由氧化铜0.53～1.71，硫化铜0.16～0.27。原矿的真比重是3.09，假比重为1.16，比热0.165卡/克·℃，软化点1050℃。

表3-6　　原矿的化学组成

组分	Cu	Co	Ni	Au 克/吨	Ag 克/吨	Pt 克/吨
含量,%	1.38～2.39	0.003	0.0075	0.12	9.47	<0.05

组分	SiO_2	Fe	S	CaO	MgO	Mn	Al_2O_3
含量,%	42～44.34	16.43～20.48	0.04	0.85～1.54	1.19	1.24	11.88～14.63

表3-7　　原矿粒度分析

粒级，毫米	+3.4	1.6～－3.4	0.85～－1.6	0.43～－0.85	0.15～－0.43
产率，%	8.27	20.37	18.36	13.06	14.98
品位，%	1.98	3.43	3.43	3.14	2.50
金属占有率,%	0.64	27.78	24.59	16.02	14.62

粒级，毫米	0.066～－0.15	0.056～－0.066	－0.056	合　计
产率，%	7.87	5.04	12.05	100.00
品位，%	1.68	1.37	1.87	
金属占有率,%	5.16	2.89	8.80	100.00

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化剂为工业用食盐。燃料采用重油，离析用煤为河南平顶山烟煤。

该矿的离析-浮选工艺流程见图 3-9。直接加热回转窑一段离析工艺是将矿石、还原煤和食盐预先混合均匀，由窑尾加入，用重油在窑头燃烧室燃烧供热，所产生的高温气体使物料在窑内逆流加热和离析。燃烧室有效容积为 33 米^3，两侧装有四个重油烧嘴，每个最大烧油量为 250 公斤/时。回转窑尺寸为外径 3.6 米，长 50 米。筒体窑头部分 2 米为 20 毫米厚的耐热不锈钢板 (1 Cr18 Ni9Ti)，其余为 22～28 毫米的 16 MnCu 钢板焊接而成。窑内衬以 200 毫米厚的高铝砖，窑头 2 米内衬工业磷酸混凝土。为了加强窑头密封，采用了可伸缩玻璃布连接活动磨块密封装置。同时，为了提高窑后半段的热交换以提高窑中温度，降低窑尾温度，在距离窑尾 6 米处沿窑头方向安装了长度为 15.2 米的金属热交换器。其中在靠窑中高温带的 3.2 米是采用耐热不锈钢制成的中心放射状结构；其后为蜂窝状结构。窑的倾斜度为 3%。正常情况下窑转速为 1.5～0.5 转/分。为了改善劳动条件，窑尾旋风收尘器排料口的标高高于窑尾，使干尘可以自流返回窑内，尾气采用淋洗塔净化。

在品位为 2～3%Cu、粒度小于 4 毫米、水分 5% 左右的矿石中，添加 3.5～4% 的煤及 1.8～2% 的盐，在入窑烟气温度为 1150～1250°C、窑头温度为 880～950°C、窑中温度为 700～750°C、窑尾温度为 100～200 °C及窑转速为 0.66～0.75 转/分的条件下，可以得到比较稳定的离析效果，主要指标如下：

燃料率（重油）	4%
烟尘率	25.68%
两级干法收尘率	86.99%
两级湿法收尘率	98.39%
挥发氯化铜的捕集率	72.71%
湿法尘含铜量和水溶铜损失	3.8%
离析窑作业率	70%

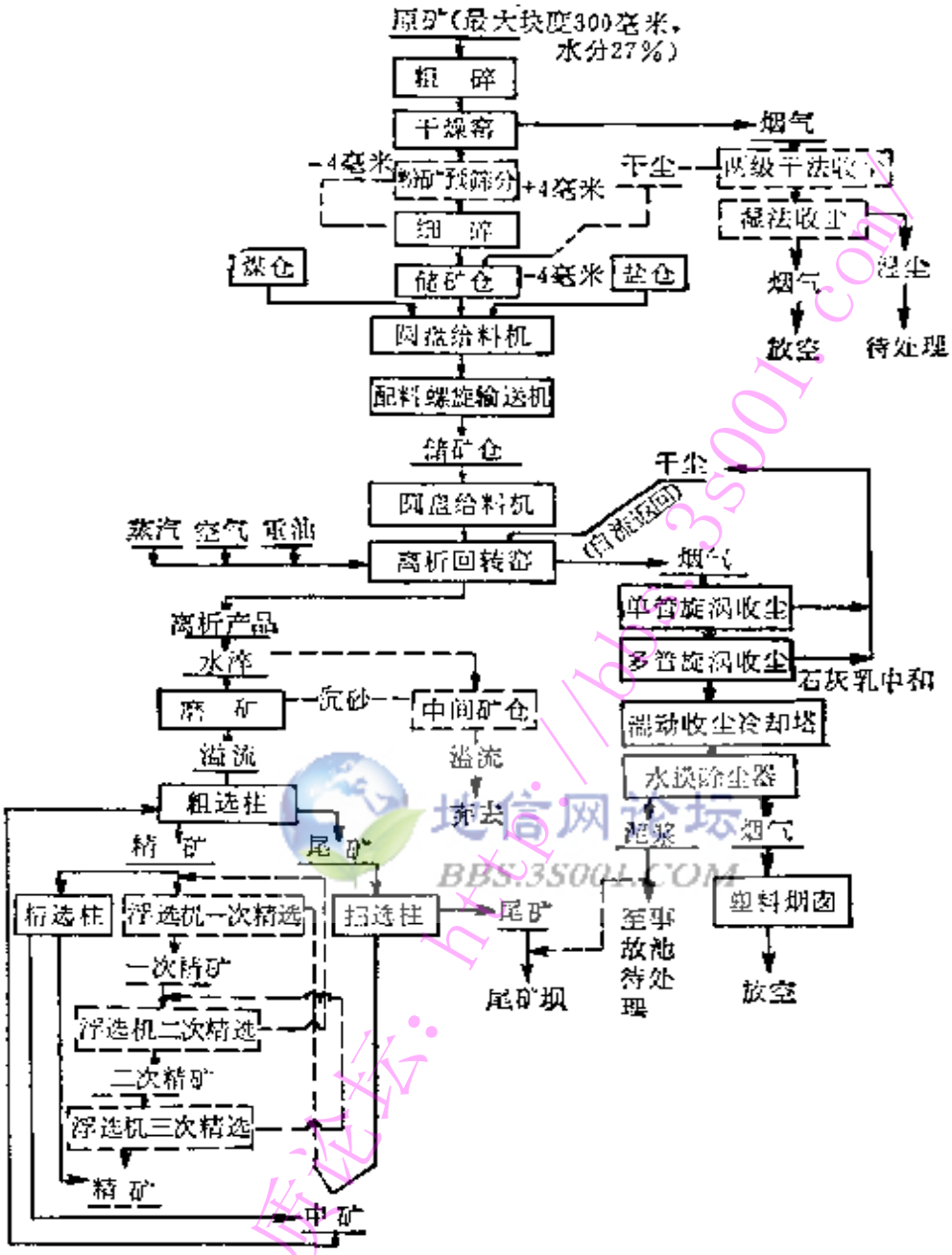


图 3-9 回转窑直接加热一段离析工艺流程

实线表示 1975 年 3 月份前使用流程

精矿品位	>25%
尾矿品位	0.5～0.7%
离析-浮选实收率	77%左右

应当指出，目前离析-浮选实收率的指标还不理想。主要原因在于直接加热离析回转窑的热工制度还不能满足离析工艺的要

地信网论坛 BBS.3S001.COM 测绘地质论坛：http://bbs.3s001.com/

求，气氛与温度的矛盾尚未很好解决。要保持窑内呈弱还原性或中性气氛，必须将重油燃烧的过剩空气系数保持在 1.1～1.2。但这会导致入窑烟气温度高达 1500℃，造成炉料熔结而影响正常作业。为了保证总的热量供应及较合理的窑内温度分布，在实际操作上是将重油燃烧过剩空气系数提高到 1.7～2 左右，但气氛条件却又不能满足离析的工艺要求。即使将煤比增大至 4%，以求在某种程度上得到弥补，但是窑内气氛中含氧量仍高达 10～11%。

为了进一步考察在上述热工制度下窑内离析反应进行的情况，曾在窑内离析反应带上分四点（距窑头排料口分别为 *A*——4.5 米，*B*——10.5 米，*C*——17.5 米，*D*——24.5 米）取样进行了物相分析，其结果如图 3-10 所示。由图可见，原矿中的孔雀石、蓝铜矿[$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]等矿物至 *D* 点已基本分解完。在 *D*、*C* 之间，铜基本上以氧化铜状态存在，而从 *C* 点以后开始明显减少。结合铜在 *D* 点的含量比原矿增多，出现了新生成的结合铜，但随后仍不断地被分解。而离析的金属铜，在 *D*、*C* 间仅极少量出现，至 *B* 点开始大幅度增加，表明在 *C* 及 *D* 之间离析反应速度很慢，在 *C* 点以后才显著加速，离析反应主要在 7～10 米的窑长上进行。可见，适当过量的煤对烟气接触的料面层的

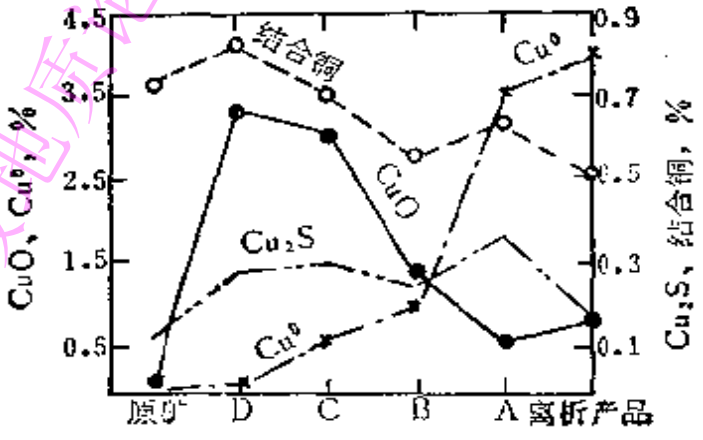


图 3-10 窑内离析反应带铜物相变化情况

保护作用是较弱的，即高温氧化性烟气对料面层物料离析反应的干扰是不可避免地存在着。这既有可能使已离析的金属铜再氧化，又有可能使自由氧化铜转化为结合铜。在图 3-10 中之 B-A 段之间，结合铜含量的增加就是证据。电子探针分析与镜下观察发现，从 D、C 点开始沿 Fe_2O_3 的边缘及裂隙解理面均有亚铁酸铜生成，其宽度为 5～30 微米，亚铁酸亚铜在 B 点发现较多，均匀地分布在 Fe_2O_3 中，粒度一般为 15～18 微米。氧化亚铜主要出现在 A 点以后，一般都吸附在煤粒表面。在目前所采用的热工制度下，离析产品中新生成的结合铜主要是铜的铁酸盐。而这种新生结合铜直接影响到离析产品浮选的工艺指标。

现有离析效果的取得，主要是由于回转窑内炉料与炉气接触面积小，在同一时间内只有炉料表面与烟气接触，而料层内部则基本不与烟气接触，所以料层内部的气氛仍可保持中性或弱还原性气氛。不过，为了提高氯化反应速度，避免氯化铜的挥发损失，尽可能地提高铜的亚铁酸盐的破坏率，进一步降低尾矿品位以提高金属铜的回收率，从根本上来讲，应当进一步谋求解决离析过程的气氛和温度的矛盾。这是直接加热一段离析法今后的主攻方向。

4．悬浮预热-回转圆筒两段离析工艺[133]

这一工艺由日本三井矿冶公司研究并命名为“三井离析法”，在秘鲁的 150 吨矿/日中间工厂中进行试验。从含 Cu 5～5.5% 的卡丹加(Katanga)氧化铜矿中获得品位为 53～58% Cu 的铜精矿，回收率平均为 75～80%。该矿床铜的矿物主要是孔雀石和硅孔雀石，脉石主要是石灰石和石英。所用的流程如图 3-11 及图 3-12 所示。

矿石经颚式破碎机和圆锥破碎机两段开路破碎后，小于 15 毫米的储存在细矿仓内。然后经球磨机闭路循环破碎至小于 65 目，通过浓密机后泥浆用鼓型过滤器过滤。滤饼加到竖式干燥器干燥，所得干矿用空气输送到悬浮预热器的上部，经旋风器使气固分离，矿粉落到料斗内，空气则经烟囱排入大气。干矿粉经过排

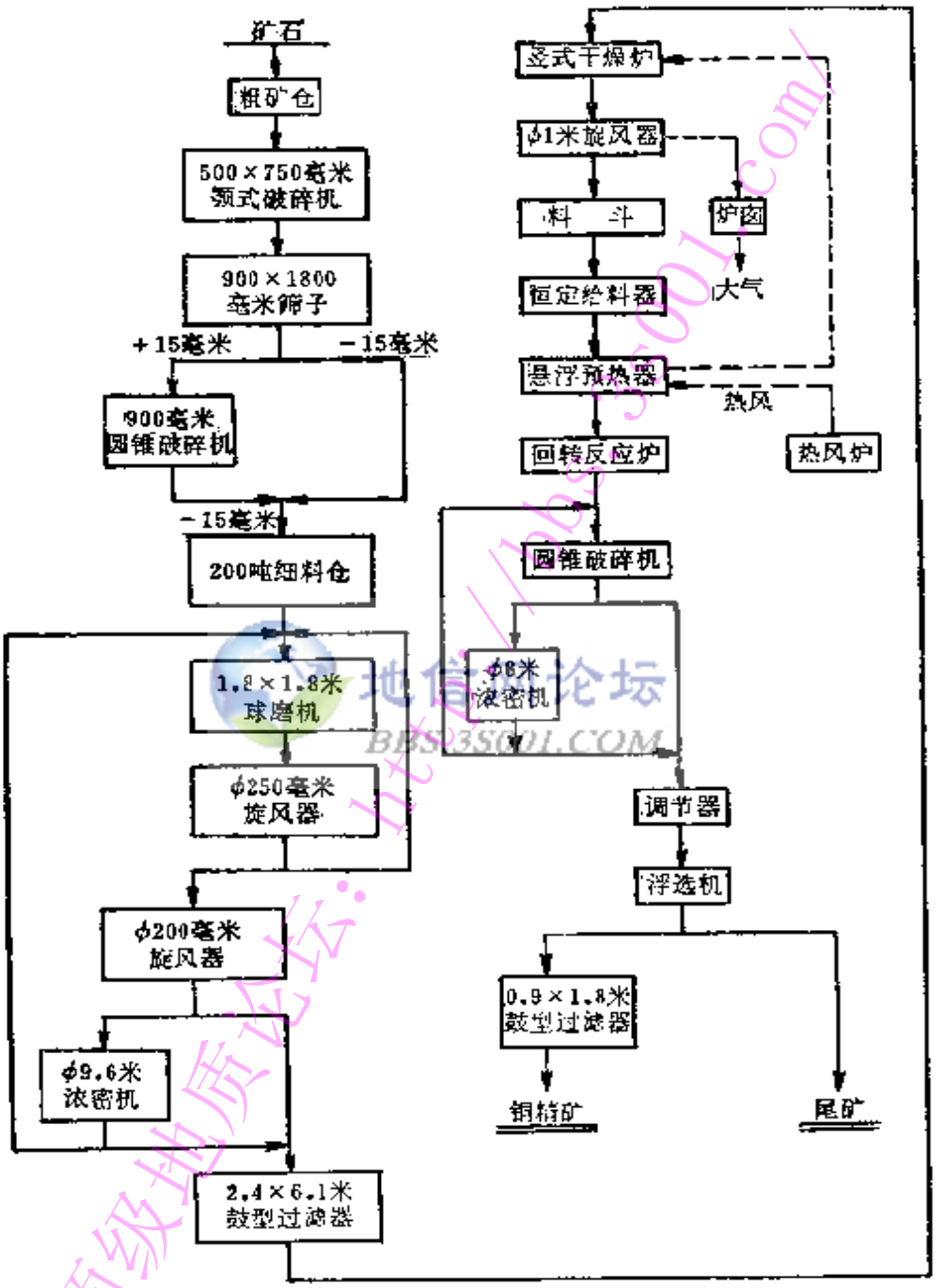


图 3-11 三井离析法流程图

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/
地信论坛 BBS.35001.COM

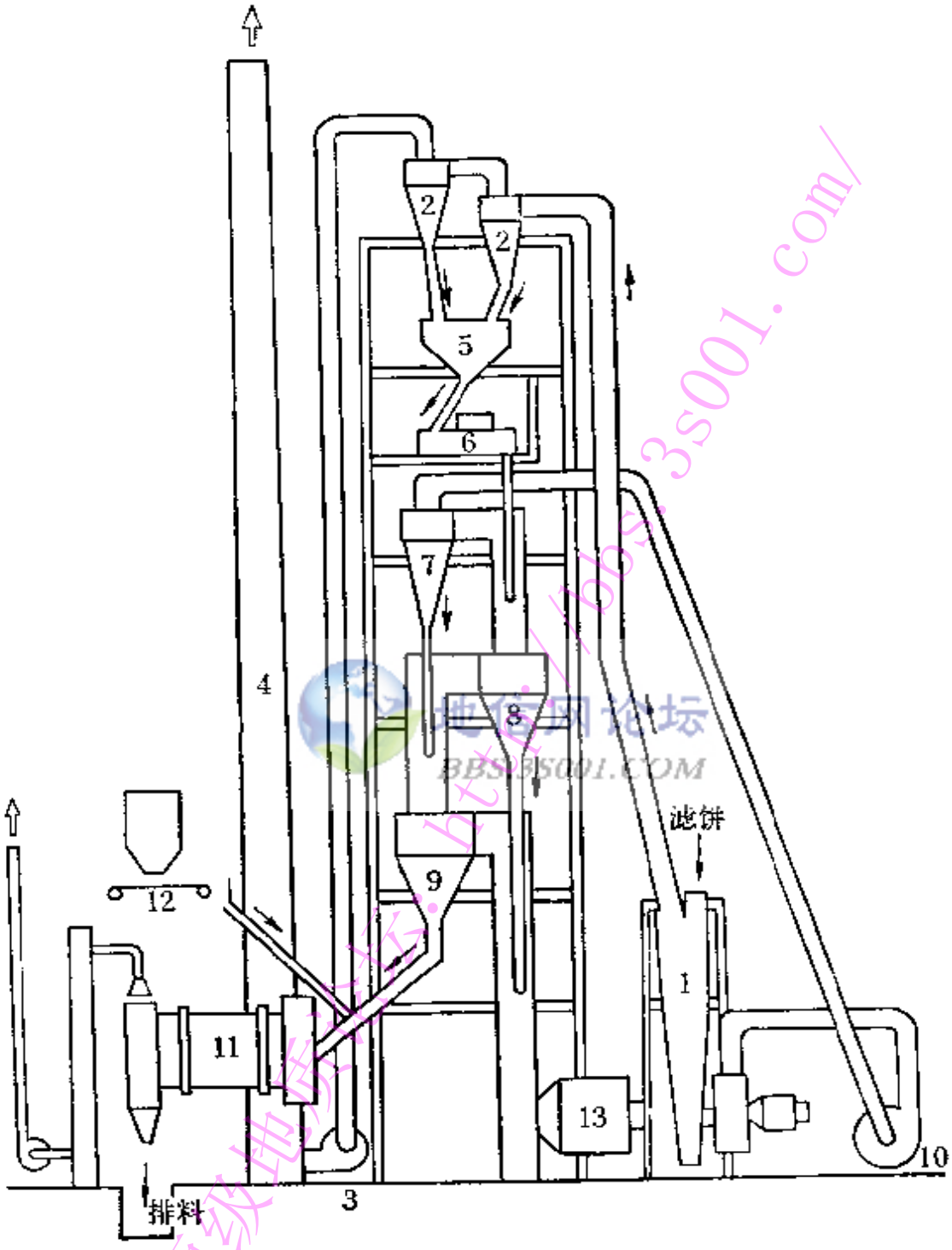


图 3-12　三井离析厂设备联接示意图

1—喷式干燥器；2—旋风收尘器；3—风机；4—烟囱；5—料斗；
6—恒定给料器；7—3 号旋风器；8—2 号旋风器；9—1 号旋风器；
10—风机；11—反应炉；12—盐、焦炭加料器；13—热风炉

地质网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：bbs.3s001.com/

料斗用恒定给料器加入到预热器。预热器由三段旋风器和一个单独的热风炉组合而成。矿粉首先进入最上面的三号旋风器，然后由于重力而落入到二号和一号旋风器。当通过三个旋风器时，矿石被由热风炉来的 1100°C 的热风加热。矿石在预热器仅停留 20～30 秒钟。热风经过三号旋风器后温度约 400°C，用风机引到竖式干燥器干燥滤饼。矿石预热到 800°C 左右与食盐和焦炭一起加入到 $\phi 1.9 \times 5.0$ 米的回转反应炉。反应约在 20 分钟内完成。焙砂水淬后经圆锥破碎机破碎送去浮选。

此法有几个显著的特点：

（1）在预热器内，矿石处于悬浮状态，与热风之间进行的热交换很迅速。通过适当选择旋风器的段数，降低排出的热风温度至 200°C 是可能的，从而可以进一步提高热效率。

（2）由于反应炉没有使用烧嘴，而且能防止空气进入炉内，所以易于保持离析反应所需的中性或还原性气氛。

（3）因为矿石预热的时间很短，矿石中的石灰石来不及分解，所以不会成为问题。此种离析工艺用于处理石灰石和方解石高的氧化铜矿石，看来是有利的。

（4）由于热风炉与预热器是分开的，热风炉燃料的选择具有灵活性。

据称，此法经过半年的试验，操作已经稳定，精矿品位和回收率都有可能进一步提高。不久将会建设一个规模更大的工厂。

二、工艺过程影响因素的分析

从上述较为典型的四种离析工艺可见，离析过程的进行与效果受到许多因素的影响，其中主要的有矿石性质、温度及在此温度下的停留时间、氯化剂、还原剂等等，现归纳讨论如下。

1．矿石性质

国内外有关铜离析法的试验研究结果均表明，采用离析法工艺处理各种顽固氧化铜矿石，一般都可以获得良好的效果。但是，当处理主要脉石组分为方解石类型的矿石时，较多的试验研究指出，矿石中氧化钙的存在对离析过程有害，其原因目前尚不清楚。

我国某铜矿在离析法试生产中发现，氧化钙的增多会使操作困难并恶化离析效果。罗琨纳厂也指出，氧化钙的存在对离析不利，而且由方解石分解产生的氧化钙比白云石分解产生的氧化钙更为有害。可见，无论是采用一段离析工艺还是两段离析工艺，都不希望矿石中含有氧化钙。如果矿石中含有方解石类型的脉石，则适当降低离析过程温度并增大食盐用量可以改善离析效果。上述三井离析法，允许矿石中石灰石的含量较高，其依据是矿石预热时间很短而来不及分解。这尚待进一步在工业试验中证实。

原矿粒度组成亦对离析效果有影响。处理氧化铜矿时，一般地说，给料愈细，效果愈好。但应考虑磨矿成本及收尘系统负荷，特别是采用两段离析工艺时，磨矿过细则沸腾炉预热阶段的烟尘损失增大，更会影响金属的直接回收率。我国对某铜矿进行的扩大试验证明，矿石粒度小于 5 毫米即可；若小于 1 毫米，离析产品可以不经磨矿而直接进入浮选作业，此时所得指标更好。上述两段法的动力学研究表明，小于 65 目以下的矿石，粒度对于离析过程已无显著影响。这说明离析反应的发生是由氯化氢分子扩散到矿粒内与氧化铜发生作用，而不是铜离子扩散到颗粒表面。

如果矿石中含有银，将与铜同时发生离析，生成银-铜合金；如果含有金，则离析后产生金-铜合金。

我国对某氧化铜矿的离析法研究表明，矿石中含硫量增加，导致离析效果变坏，浮选回收率急剧降低，试验指出，应控制矿石含硫在0 .3% 以下。但另一些试验又表明，硫的存在并不影响离析效果，这可能与铜的存在形态有关。

2．温度及停留时间

适宜的温度条件往往与矿石的性质有关，而离析过程所需的时间又随温度而变化。以罗琨纳厂的实践为例，在 820°C 条件下，矿石在离析室停留 2.4～4.5 分钟，离析效率为 94%；而在 780°C 时，停留同样时间，离析效率仅只 79%。温度相差 40°C，效果相差达 15%。目前，温度对于铜离析反应机理的影响尚不清楚。通常情况下，提高温度可以加速离析反应速度。所以，在保证物

料不熔结的前提下，适当提高温度以缩短停留时间，有利于提高生产率。

温度与矿石性质的关系主要是指矿石中所含脉石矿物的性质，如含硅质与铝质脉石的矿石，对于温度的敏感性通常要比含有大量方解石及白云石的矿石为小。由于方解石的分解温度为812℃，故对含方解石高的矿石应控制离析温度在其分解温度以下，以免产生 CaO 的危害作用。但是，又必须保持在离析反应能迅速进行的所谓临界温度以上。在此温度区间内控制稳定，若温度波动大对离析不利。

虽然氧化铜矿石在 500℃ 时就可以产生一定程度的离析效果，但有效的离析温度通常采用 700～800℃ 或略高一点。对于某些特殊的矿石而言，则应根据具体情况而定。例如，我国某氧化铜矿，由于是以铁质氧化铜矿形态存在，回转窑直接加热的半工业试验表明，要求离析温度为 900～950℃ 方可获得较好的离析效果。

地信网论坛
BBS.35001.COM

3．气氛的影响

如前所述，氧化铜矿的离析过程是一种在弱还原性或中性气氛中进行反应的过程。氧化铜在适宜的温度条件下能够进行离析反应的关键是由于食盐能被水蒸气分解产生氯化氢气体，同时碳与水蒸气所产生的水煤气反应得到一氧化碳及氢气，在 700～800℃ 下，气氛中所生成的氯化氢和水煤气反应能够完成铜的氯化和还原双重作用。从离析过程的这种气氛要求来看，两段离析工艺可以比较容易达到，而对一段离析工艺来说，在使用直接加热的回转窑中是比较困难的。美国矿业局曾经进行的直接加热回转窑一段离析试验表明，只有严格控制燃烧天然气的过剩空气系数为 1.15～1.20 时，才可以获得较好的离析效果；我国某铜矿在进行实验室扩大试验时，是在 ϕ 250×400 毫米的烧柴油的回转窑中进行的，得出较适宜的操作条件之一，是控制过剩空气系数为 1.0～1.1；而在进行半工业试验时，是用的 $\phi_{内}$0.66×10 米的烧粉煤供热的回转窑，其燃料燃烧的过剩空气系数也只有

1.13，炉气中含 CO_2 19.10%，O_2 2.2%，CO 0.14%。在上述两种情况下，金属铜的选矿回收率分别为 96.8% 和 89.13%。离析-浮选厂投产后，由于系以重油作离析热源，为缓和温度与气氛的矛盾，不得不将重油燃烧过剩空气系数加大至 1.7，炉气含 O_2 10%，CO_2 7% 左右，离析-浮选的平均回收率仅 77%，回收率指标比扩大试验及半工业试验有了较大幅度的下降。其主要原因之一就是气氛问题。为了解决这一问题，除了探讨新型设备之外，看来可以试用低发热值(发热量为 1500 千卡/标米^3)的煤气。

4．还原剂

加入矿石中的还原剂的数量，可以在一定程度上改变离析的气氛条件，但是比例过大亦会产生相反的效果。某铜矿在投产初期，曾经为了解决窑内热稳定性问题，将还原煤用量增大至矿石量的 10% 左右，结果导致就地还原比例增加，精矿品位降低，药剂单耗大为增高。现在改为 4% 后，证明可以使料层气氛得到改善。

地信网论坛

还原剂中挥发分的含量对于离析效果，特别是对于金属铜的物理特征，被认为有重要影响。罗堪纳厂的实践表明，当用含 25% 挥发分的煤时，煤本身倾向于软化并形成空心小球，铜也沉积于其表面形成空心球状；当用含挥发分为 8～13% 的木炭时，所得铜的沉积物就较为致密均匀，并适于下步浮选作业。

还原剂的粒度也是一个十分重要的影响因素。粒度过粗，会导致氯化亚铜蒸气的还原核心不够，离析不完全；粒度过细则会造成局部还原性气氛过强，引起就地还原比例增加，降低了选矿回收率。罗堪纳厂采用煤的粒度是 90% 通过 200 目，国内某铜矿用煤粒度筛析如表 3-8 所示。美国矿业局的研究认为以 20～

表 3-8　　某铜矿离析用煤的筛分析

网　目	+10	−10～+40	−40～+90	−90～+200	−200
%	11.72	41.69	18.80	11.79	16

48 目为宜。

所以，还原剂的用量、挥发分含量、粒度等均对离析效果及金属铜的物理特征有影响，需根据具体原料对象进行研究。

5．氯化剂

氯化焙烧中，常用氯化剂有$CaCl_2$、NaCl 和 $MgCl_2$ 等。根据有关单位研究指出，用 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 时，在离析条件下，反应速度要比用 NaCl 快。因此，用前两种氯化剂不仅比 NaCl 有效，而且在高温下停留时间也短。但是，据美国矿业局报导，当用各种氯化剂进行铜的离析试验时，发现用 NaCl 作氯化剂，铜的回收率要高一些。进一步用显微镜观察离析产品，发现用 NaCl 时，所得金属铜是较为均匀而致密地分布在炭粒表面；而用 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 时，金属铜是以微粒形态渗入到了木炭内部，前者较后者易于浮选。此外，用 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 时，离析过程中可挥发的铜损失亦较大。因此，一般均用 NaCl 作氯化剂。

食盐的粒度并不重要，因为热振动能够使食盐晶体在进入离析反应前破碎。我国某铜矿即采用工业食盐，而罗堪纳厂则采用 30～100 目食盐，阿克懦特矿为 80% 通过 200 目。

在用量方面，近来有人研究指出[14]，在离析条件下，氯化钠与氧化亚铜及二氧化硅反应会生成氯化亚铜在氯化钠中的溶液。在铜离析过程中氯化钠的用量固然不能太低，以免其不足以补充氯化钠特别是氯化氢的损失而导致离析反应不能进行完全；但也不能仅从提高离析系统中氯化氢的分压考虑而加大氯化钠的用量，因为氯化亚铜-氯化钠溶液中，氯化亚铜的活度随着氯化钠用量加大而降低从而也降低了 Cu_3Cl_3 的蒸气压，导致离析反应速度降低。根据目前生产的实践，食盐的用量，在阿克懦特厂的两段离析工艺条件下为矿石量的 0.3～0.5%，罗堪纳厂也差不多，但若处理矿石含 CaO 高于 0.4% 时，则盐量要增大至 1% 以上；国内某铜矿回转窑一段离析工艺由于氯化氢反复利用率较低，故食盐用量亦较高，为 1.8～2%。

6．其它因素

在前面讨论基础理论时业已指出，水蒸气对于氯化钠的分解以及水煤气反应来说均是不可少的。水蒸气的来源是燃料的燃烧和碳质还原剂中挥发分的氧化及矿石中的结合水，并不需要在离析时额外加入。据报导，在含 20% 水蒸气的情况下，不会对铜的离析反应产生影响，而且水蒸气的存在还有助于抑制铁的氯化与离析。

此外，在回转窑间接加热离析条件下，物料（包括矿石、食盐和煤）的充分混合非常重要。一般说来，如果物料不经预先充分混合，在静止条件下的离析效果将赶不上搅动中物料的离析效果。

第四节　氧化镍矿的离析法

最近十多年来，应用离析法处理低品位氧化镍矿石的研究，受到人们的重视。但由于镍的离析反应机理比较复杂，对于不同矿石类型的影响和过程条件变化的作用了解得不象铜离析过程那样清楚。所以，到目前为止，在实现镍离析的工业化方面还有相当一段距离，仅停留在规模不太大的半工业试验阶段。

与铜的离析法比较，镍的离析需要较多的氯化剂（通常是 $CaCl_2$，约占矿石量的 4～10%）和较高的焙烧温度（约 900～1050℃）以及较长的反应时间。所遇到的困难，一方面是离析金属粒度小和离析镍的回收富集问题；另一方面是在实现镍离析工业化的过程中直接加热大型离析设备尚未过关。

现将镍离析的有关研究工作归纳简述如下。

一、镍离析过程的反应

现在的研究报导一般认为[4]，镍离析反应类似于铜离析发生的情况，也可以分为三个阶段，即氯化气体的产生，氯化镍的生成及氯化镍的还原。其基本反应如下：

1．氯化气体的产生

关于氯化氢气体产生的机理，有较多的研究报导[15]。采用氯化钠或其它卤化物盐类均能使氧化镍矿石离析，但往往以氯化钙

最为有效。其道理尚不完全清楚，但有一个理由是氯化钙在给定的水蒸气压力下能产生较高分压的氯化氢。如在硅镁镍矿[$H_4(Mg, Ni)_2 \cdot (SiO_4) \cdot 4H_2O$]中，因含有游离的$SiO_2$，近似于$CaCl_2$-$SiO_2$系统，在离析条件下会发生以下反应：

$$CaCl_{2(液)} + H_2O_{(气)} + SiO_2 = CaSiO_3 + 2\,HCl_{(气)} \qquad (3\text{-}13)$$

但是，在反应中水的作用还研究得不够，在看法上也存在着分歧[16]。有些人认为水分参与离析反应，氯化钙的分解是在水分存在下进行的，在较少程度上是在氧存在下进行。而苏联的研究指出，在镍离析时，即使在系统中完全无水蒸气存在，也对镍的回收不发生影响，因此认为过程分两阶段进行，其反应为：

在矿石层内　　$NiO_{(固)} + CaCl_{2(气)} = NiCl_{2(气)} + CaO_{(气)}$

在还原剂表面　　$NiCl_{2(气)} + CaO_{(气)} + C_{(固)} =$

$$Ni_{(固)} + CaCl_{2(气)} + CO_{(气)}$$

有些人甚至认为，水分的存在对离析反应不利。

2．氯化镍的生成

镍离析过程的动力学研究指出[17]，镍离析反应的情况大部分与铜相同，矿石中氧化镍的氯化反应是整个离析反应过程的速度限制步骤。

在前一阶段所产生的氯化氢气体作用下，矿石中的氧化镍氯化生成挥发性氯化镍：

$$NiO + 2\,HCl = NiCl_2 + H_2O \qquad (3\text{-}14)$$

镍离析过程的热力学分析表明，氯化氧化镍需要的氯化氢分压，比氯化氧化铜时要高几倍。这就是上述用氯化钙比氯化钠更为有效的原因之一。

基于简单成分的氯化反应热力学计算数据列于表3-9[17]，以供参考。

但是，由于氧化镍矿中的镍不能用简单的组分代表，这就使得镍离析过程的热力学考察复杂化。复杂的矿化作用和镍的结合情况均会影响到矿石中氧化镍的活性，因此基于简单组分所进行的热力学计算，其价值有限。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

表 3-9　　镍离析有关反应的标准等压位变化

反　应　式	标准等压位变化，千卡/克分子	
	$\Delta Z^{\circ}_{900^{\circ}C}$	$\Delta Z^{\circ}_{1000^{\circ}C}$
$NiO+2HCl \rightleftharpoons NiCl_{2(气)}+H_2O$	8.6	7.0
$NiCl_{2(气)}+H_2 \rightleftharpoons Ni+2HCl$	−20.2	−19.4
$SiO_2+CaCl_{2\,液}+H_2O \rightleftharpoons CaSiO_3+2HCl$	2.0	0.0
$FeO+2HCl \rightleftharpoons FeCl_{2(气)}+H_2O$	4.2	3.5
$FeCl_{2(气)}+H_2 \rightleftharpoons Fe+2HCl$	−3.0	−2.6
$NiO+H_2 \rightleftharpoons Ni+H_2O$	−11.6	−12.4
$NiO+CO \rightleftharpoons Ni+CO_2$	−11.0	−11.0
$Fe+NiCl_{2(气)} \rightleftharpoons Ni+FeCl_{2(气)}$	−17.2	−16.8
$NiO+FeCl_{2(气)} \rightleftharpoons FeO+NiCl_{2(气)}$	4.4	3.5

研究表明，往离析反应器中通入纯的氯化氢气体时，矿石中的氧化镍的氯化反应速度是缓慢的，但以氯化钙作氯化剂并在还原条件下进行反应时，反应速度却加快。实验证实，氯化钙可以促进 MgO 与 SiO_2 之间的反应，产出镁橄榄石；氯化钙也是氧化铁与硅酸镁之间反应的最有效的促进剂。显然，离析反应中加入的氯化钙不仅起着供给氯化反应所必需的氯化氢的作用，而且与还原条件联系在一起，它还有着促进某种矿物学上的变化的作用，结果使得矿石中的氧化镍变得较易于氯化。氧化钙、高浓度的氯化钠以及它们的混合物也发现有类似的促进氯化反应的有益作用。

往硅酸镍矿石中添加氧化铁能改善这类矿石中氧化镍的活性[18]，由于添加的氧化铁在离析条件下能迅速与矿石中的镁硅酸盐作用，产生一种富铁橄榄石相，使得存在于矿石中的镍比较适合于下一步离析。这不仅可能降低离析过程所需温度，而且还能促进氯化反应的速度。

由于反应(3-14)所生成的氯化镍一经生成后便迅速地被氢还原而使气氛中 $NiCl_2$ 的分压极低，故水蒸气对于氧化镍氯化反应的有害影响将受到限制。

3．氯化镍的还原

一般认为，氯化镍蒸气在炭粒表面被氢还原产出金属镍，同时再生氯化氢的反应

$$NiCl_2 + H_2 = Ni + 2\ HCl \qquad (3\text{-}15)$$

是极迅速的。

通常在离析反应器中是采用中等还原性气氛条件，在还原过程中镍富集在炭粒周围。有人在注意观察了离析的物理现象后认为[19]，这种离析过程是由配入的氯化物和生成的氯化物形成混合熔体，生成的氯化物的气化并首先吸附在碳的表面上被氢还原为金属、紧接着在金属表面上吸附、还原和粒子长大等过程所组成。

除矿石中的镍外，还有铁、钴及其它元素都是以相同的机理析出，所以产品粒子实际上是合金。还原反应中氢的来源是碳质还原剂的挥发分及碳还原系统中的水蒸气。

氯化镍蒸气的还原，比起铜离析过程中类似的氯化亚铜的还原要复杂。因为用氯化钙作氯化剂时，产生的氯化氢的分压较高，在此条件下氧化铁也容易氯化生成 $FeCl_2$，并且由于离析温度较高而导致产生强烈的还原条件和低分压的水蒸气，铁也能随镍一起离析。但是，离析过程的动力学研究已证明，氯化镍可以迅速而顺利地被氢还原，而氯化亚铁的还原速度则缓慢得多。在此情况下，$FeCl_2$ 的分压比较高，从而阻滞了氧化铁的进一步氯化，而且离析过程中产生的 $FeCl_2$ 本身又是一种氯化剂，可以使氧化镍氯化。因此，总的来看，镍的离析仍然是主要的。

离析金属颗粒的镜下观察表明，其中含镍量平均为40～70%。金属颗粒的成分取决于还原剂用量和所用氯化剂类型及过程温度。

应当指出，交换反应

$$Fe + NiCl_2 = Ni + FeCl_2 \qquad (3\text{-}16)$$

在 $NiCl_2$ 的还原反应中是重要的组成部分，这一反应的热力学在950°C是相当有利的。

二、离析产品的处理

离析后焙砂处理一般可用浮选或浮选与磁选联合流程。由于镍或镍-铁的可浮选性比铜差，故在浮选时需要加入一定数量的硫酸铜以活化金属镍。铜在溶液中经过与镍的交换反应，在镍颗粒的表面形成覆盖铜，即：

$$Ni + Cu^{++} = Ni^{++} + Cu \qquad (3\text{-}17)$$

铜覆盖的镍颗粒能用黄药捕收剂浮选。对离析镍的浮选研究表明，在浮选给料中需要添加 3 公斤/吨的硫酸铜活化金属镍。此外，硫化钠的用量，矿浆温度，pH 值等对浮选过程也具有一定的影响。

离析镍焙砂也可能用磁选富集，因为金属镍是铁磁性的（除了和定量的铁构成合金而生成奥氏体外）。但磁选对于从高铁和褐铁矿类型矿石所得的离析产品往往无效，因为离析焙烧时的还原条件使大部分氧化铁转变为磁铁矿，使分选过程的选择性很差。但磁选可以成功地提高浮选精矿的品位。如含 Ni 13～22% 的浮选精矿再用磁选可以使磁选精矿的品位提高至含 Ni＞40%，而且镍的回收率未明显降低。从现有研究报导看来，一般情况下离析产品经浮选处理后可以产出含 Ni 为 10～20%的精矿，将此精矿再经磁选处理后可产出含 Ni 30～40%的精矿，回收率为 80～90%。

三、镍离析的试验研究现状

虽然现在用离析法处理难选氧化镍矿石的研究报导很多，但规模都不大，仅限于实验室试验及规模不大的半工业性试验。尽管此种方法处理难选氧化镍矿具有镍回收率较高，方法简便，能产出高品位的镍精矿等优点，但过程的条件复杂，难于控制，而且矿石中钴的回收率低，一般在浮选精矿中只有 20～30%的回收率。

日本自 1966 年起，对新喀里多尼亚产出的硅镁镍矿作了一系列实验室小型试验及扩大试验，最近还扩大到每次加入炉料量为 100 公斤的间接加热回转窑试验。其条件为：焦粉添加量

3.5～4%，焦粉粒度为－48目；氯化剂用工业$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 6～10%；试剂与－60目的矿样混匀制团并干燥后加入窑内。窑转速 0.4 转/分；最佳温度 980℃；焙烧时间为 90～120 分钟。在上述条件下可从含 Ni 2～3% 的原矿中得到含 Ni 12～25% 的浮选镍精矿，回收率 85～90%。采用浮选-磁选联合流程后，精矿品位可提高至 35～40% Ni，镍回收率稍有降低。

处理含镍 1～2%的褐铁矿型(高铁低硅酸盐)矿石效果较差，用浮选得出精矿的品位为 13%Ni，回收率约 70%。可见，高铁(超过 30%Fe)褐铁矿型红土矿用离析法处理是不合适的。但是，离析法对硅镍矿或风化蛇纹石(硅酸盐)红土矿的处理，就比较合适，可以得到较高的精矿品位及回收率。对不同类型矿石的离析行为考察的结果指出，对约含 25% Fe_2O_3 的矿石，得到的离析效果最好。

南斯拉夫产出的矿石中，镍大部分是呈硅酸盐形态。如对含 Ni 0.7～1.3%的红土矿石，采用离析-浮选和磁选的联合流程处理，可以得到含 Ni 30～40%的镍精矿，原矿含 Ni 0.09～0.14%，镍的回收率 75～85%。目前正在进行半工业规模的试验研究。

日本目前已在三井东京中心试验室按类似于处理氧化铜矿的三井离析法，即悬浮预热-回转圆筒两段离析工艺，在能力为 1 吨矿/日和 10 吨矿/日两种设备上研究镍的离析法处理，并已进行了五年多的研究工作[C14]。

此外，在英美联合公司的研究室也设有能力为 10 吨/日的半工业性装置，研究镍离析。

本章主要参考资料

[1] J. S. Afr. Inst. Min. & Met., 1970, Feb. p. 278～289。

[2] 中南矿冶学院冶金研究室编，处理氧化铜矿的离析法，1974 年，内部资料。

[3] Min. Eng., 1966, V. 18, No. 8, p. 73～78。

[4] 国外金属矿选矿，1974，No.3，p. 1～14。

[5] 北京有色冶金设计院编译，国外铜冶金文集，冶金工业出版社，1973年。
[6] Trans. Inst Min & Met., Sec. C., 1971, V.80, Dec.。
[7] 重有色冶炼，1974，No.2。
[8] J. Of Metals. 1961, V. 13, p. 370～372。
[9] 有色金属，1973，No.2，No.7，No. 8。
[10] 冶金工业部赴赞比亚、毛里塔尼亚铜离析技术考查组，赞比亚、毛里塔尼亚铜离析技术，1975年，内部资料。
[11] 南昌有色冶金设计院编，赞比亚、毛里塔尼亚"托尔科"离析法，1974年，内部资料。
[12] 有色金属(选冶部分),1975，No.8，p.7，p.16。
[13] E/MJ 1974，No.12，p.61～64。
[14] Can. Metall. Q., 1973，No.4，p. 359～581。
[15] TMS Paper Selection.No A 72～11。
[16] 中南矿冶学院冶金研究室编，国外重金属高温氯化焙烧发展现状，1974年，内部资料。
[17] TMS Paper Selection. No A 72～12。
[18] TMS Paper Selection. No. A 72～13。
[19] 北京矿冶研究院技术情报室编，有色冶金技术资料，1972，No.2，p. 22～26，内部资料。

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第四章　氯化浸出

第一节　概　　述

氯化浸出是指在水溶液介质中进行的湿法氯化过程，亦即通过氯化使原料中的有价金属以氯化物形态溶出的过程。依介质种类和作业方式的不同，氯化浸出尚可区分为四种不同的类型，即：盐酸浸出；氯盐浸出；氯气浸出；电氯化浸出。

由于氯和氯化物在化学活性、溶解度及络合能力等方面的特点，使氯化浸出过程得到较快的发展。与火法氯化过程相比较，氯化浸出可以在常温常压下进行，不会污染大气，处理的原料对象广泛，生产规模伸缩性大从而有利于中小型工厂采用。因此，在国内外都显示了更大的工业应用趋势。

建国以来，我国对氯化浸出法开展了广泛的试验研究工作，取得了可喜的成绩，并已将氯气浸出从硫化镍电解阳极泥提取铂族金属、盐酸浸出钴渣-N_{235}萃取分离镍钴、三氯化铁浸出硫化铋精矿提取铋等工艺应用于生产。

本章在讨论氯化浸出过程热力学和动力学原理的基础上，将分别介绍上述四种氯化浸出工艺的应用实例。

第二节　氯化浸出的热力学

氯化浸出尽管在生产实践中得到了引人注目的发展，但是，对氯化浸出过程热力学方面的研究却远未跟上，这里只概略地讨论有关热力学研究的某些基本原理。

一、电位-pH 图的应用及绘制原理

氯化浸出如同其它湿法冶金的浸出过程一样，可借助于电位-pH 图对有关反应进行热力学分析。

电位-pH 图中取电极电位 E 作为纵坐标，是因为 E 如同

ΔZ^0-T 图中的 ΔZ^0 那样，可以用作为水溶液中氧化-还原反应趋势的量度。反应平衡时的标准电极电位 E^0 与标准等压位变化 ΔZ^0 存在以下关系：

$$\Delta Z^0 = -jnFE^0$$

式中，E^0——体现某一氧化-还原反应平衡的标准电极电位，伏；

F——法拉第常数，96500 库仑/克分子；

n——每克分子反应物的法拉第数；

j——由焦尔变卡的单位换算因数，即 0.239。

因为对某一反应而言，式中 jnF 均为常数，故 E^0 也能代表 ΔZ^0，表示该反应的标准等压位变化；用 E^0 表示还方便于直接运用电化学方法研究反应平衡所得的结果。

电位-pH 图中取 pH 作为横坐标，是因为水溶液介质中进行的反应，大多与水的离解反应($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$)从而与氢离子浓度有着密切的关系，许多化合物在水溶液中的稳定性往往随溶液的 pH 值而变化。

BBS.3S001.COM

与 ΔZ^0-T 图不同，常见的电位-pH 图是在 25℃条件下绘制的，没有表示反应平衡随温度变化的关系。不同温度下的电位-pH 图，可以根据相同的原理运用不同温度下有关反应的化合物及离子的热力学数据绘制，但目前这些热力学数据还比较欠缺。

电位-pH 图所反映的即在水溶液中进行的反应，基本上可以归结为三个类型，即(1) 伴随有电子迁移而且电极电位与 pH 变化有关的氧化-还原反应；(2) 伴随有电子迁移但电极电位与 pH 变化无关的氧化-还原反应；(3) 无电子迁移而平衡 pH 只与其它离子活度有关的反应。这三类反应及相应的热力学计算公式如下：

第一类反应可用通式表示为

$$xOx + mH^+ + ne \rightleftharpoons yRed + zH_2O \qquad (4\text{-}1)$$

式中，Ox 及 Red 各为反应物的氧化态和还原态。这类反应在 25℃下的电极电位可用下列公式计算：

$$E=-\frac{z\Delta Z^0_{H_2O}+y\Delta Z^0_{Red}-x\Delta Z^0_{Ox}}{23060\,n}-0.0591\frac{m}{n}\mathrm{pH}-$$

$$-\frac{0.0591}{n}\log\frac{a^y_{Red}}{a^x_{Ox}}$$

$$=E^0-0.0591\frac{m}{n}\mathrm{pH}-\frac{0.0591}{n}\log\frac{a^y_{Red}}{a^x_{Ox}}$$

式中：x、y、z——各反应组分的克分子或克离子数；

a_{Ox}、a_{Red}——溶液中反应物氧化态和还原态的活度，克离子/升；

ΔZ^0——反应组分的标准生成等压位，卡/克分子；对离子而言则为化学位μ^0，卡/克离子；

E^0——反应平衡的标准电极电位，伏。

第二类反应中，可以举出如

$$Me^{2+}+2e\rightleftharpoons Me \qquad (4-2)$$

$$Me^{3+}+e\rightleftharpoons Me^{2+} \qquad (4-3)$$

和

$$Me^{2+}+S+2e\rightleftharpoons MeS \qquad (4-4)$$

等那样一些反应。这些反应的电极电位也可用上述计算反应（4-1）电极电位的公式进行计算，只因为反应没有H^+参与，因而计算式中不要pH项就是了，具体的计算公式可分别表示为：

$$E_{(4-2)}=E^0_{(4-2)}-\frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{a_{Me^{2+}}}$$

$$E_{(4-3)}=E^0_{(4-3)}-0.0591\log\frac{a_{Me^{2+}}}{a_{Me^{3+}}}$$

$$E_{(4-4)}=E^0_{(4-4)}-\frac{0.0591}{2}\log\frac{1}{a_{Me^{2+}}}$$

这些计算式中的E^0可由相应的反应中离子与化合物（硫化物）的标准化学位与标准生成等压位计算得到。

第三类反应以中和-水解反应为代表，反应

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

$$pA + mH^+ \rightleftharpoons qB + zH_2O \qquad (4-5)$$

的平衡常数 K 可用下式表示为

$$\log K = \frac{p\Delta Z^0_A - q\Delta Z^0_B - z\Delta Z^0_{H_2O}}{2.3RT}$$

式中，$2.3RT$ 在 25℃下为 1363 卡。由此，通过平衡常数可以求得该反应平衡时的 a_{H^+} 从而 pH 与溶液中其它离子活度的关系。

需要绘制某一体系的电位-pH 图时，可以先将该体系可能发生的反应列出，然后利用上述三个类型反应的热力学计算公式及有关的标准生成等压位或化学位数据，计算得到有关反应在给定温度(25℃)下的 E、pH、离子活度(常简化为浓度)或气体逸度(常简化为气相分压)之间的数量关系，最后将这些关系表示在以 E(伏)为纵坐标和以 pH 为横坐标的图上，便得到该体系的电位-pH 图。图中的斜线、水平线和垂直线分别反映了第一、二和三类反应的平衡条件；这些线段所构成的区域即为有关化合物或离子的稳定存在区域。

地质论坛 BBS.35001.COM

二、$Cl-H_2O$ 系和 $MeS-H_2O$ 系的电位-pH 图

氯及其余的 89 种金属或非金属元素-水系的电位-pH 图，曾被详细地研究过，可在专门的电化平衡图集[1]中查阅。这里只讨论与氯化浸出过程热力学关系比较大的 $Cl-H_2O$ 系及 $MeS-H_2O$ 系两个电位-pH 图。

1. $Cl-H_2O$ 系电位-pH 图

氯或氯化物是氯化浸出过程的重要反应剂，研究 $Cl-H_2O$ 系中有关组分稳定存在的条件，对于判断氯化浸出反应进行的情况，具有一定的意义。根据实际测定，$Cl-H_2O$ 系中可能存在的离子及化合物很多，例如，处于溶解状态的有 Cl^-、Cl_2、HClO、ClO^-、$HClO_2$、ClO_2^-、ClO_3^- 和 ClO_4^-；处于气体状态的有 HCl、Cl_2、Cl_2O 和 ClO_2 等。要全面地讨论这些物质间的反应平衡条件是一件相当繁杂的事情，必要时可参阅专门的研究报告[2]。我们这里只讨论常见的 Cl^-、Cl_2、HClO 与 ClO^- 之间的平衡问题。图 4-1 表

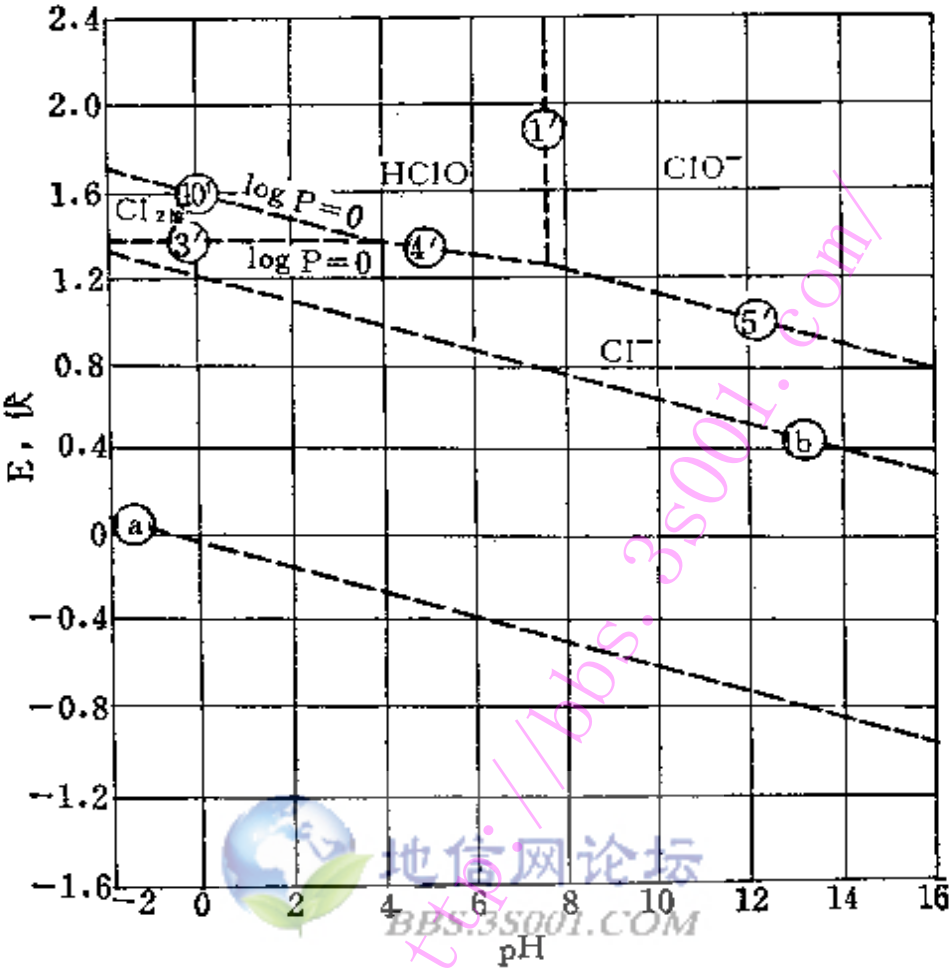


图 4-1　25℃时 $Cl-H_2O$ 系的电位-pH 图
(Cl⁻、HClO、ClO 与溶解的 Cl_2 的平衡曲线)

示了它们在 25℃时的平衡关系。图中涉及的反应及计算电极电位的方程式，依图线标号分别列出；当取溶液中所有参加反应的物质的活度等于 1(如是气体它们的分压等于 1 大气压)，并所有元素和氢离子的生成等压位为 0 时，即可从有关电极电位方程式计算出 E 或 pH 从而作出图中的有关线段(下列各序号加“,”表示)。

(1) $HClO = ClO^- + H^+$　　$\log\dfrac{[ClO^-]}{[HClO]} = -7.49 + pH$

(1′)　　$pH = 7.49$

(3) $Cl_{2溶} + 2e = 2Cl^-$　　$E = 1.36 - 0.0295\log\dfrac{[Cl^-]^2}{[Cl_{2溶}]}$

(3′)　　$E = 1.36 + 0.0295\log C$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

(4) $HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$

$$E = 1.494 - 0.0295\ pH - 0.0295 \log\frac{[Cl^-]}{[HClO]}$$

(4′)

$$E = 1.494 - 0.0295\ pH$$

(5) $ClO^- + 2H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$

$$E = 1.715 - 0.0591 pH - 0.0295 \log\frac{[Cl^-]}{[ClO^-]}$$

(5′)

$$E = 1.715 - 0.0591\ pH$$

(10) $2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_{2溶} + 2H_2O$

$$E = 1.594 - 0.0591\ pH - 0.0295 \log\frac{[Cl_{2溶}]}{[HClO]^2}$$

(10′)

$$E = 1.594 - 0.0591\ pH - 0.0295 \log C$$

式中，$Cl_{2溶}$表示不离解的溶解氯，其浓度为 C。

图 4-1 中，同时绘出了由 a、b 线所构成的水的稳定存在区，说明水仅在一定的电位范围内才是稳定的，超过了这个范围就不稳定，会析出 O_2 或 H_2。

水的稳定下限是析出氢，即

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^- \qquad (4\text{-}6)$$

25℃、$P_{H_2}=1$ 大气压时　$E = E^0_{H_2/H^+} - 0.0591\ pH$　(a)

水的稳定上限是析出氧，即

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+ \qquad (4\text{-}7)$$

25℃、$P_{O_2}=1$ 大气压时　$E = 1.23 - 0.0591\ pH$　(b)

当电位高于(b)式或低于(a)式时，水就会离解析出氧气或氢气。

从图 4-1 所示 Cl_2、Cl^-、HClO、ClO^- 与 H_2O 的稳定存在区的分布可以看出：

盐酸作为一种强酸，按照反应式 $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ 离解产生的 Cl^- 很稳定；Cl^- 的稳定存在区扩展在 pH 的全部刻度上，并且完全覆盖水的稳定区。

气体氯能够使水氧化，按反应

$$Cl_2 + H_2O = 2\,Cl^- + 2\,H^+ + \frac{1}{2}O_2 \qquad (4\text{-}8)$$

析出氧，能使溶液中存在的亚硫酸盐氧化成硫酸盐，亚铁盐氧化成正铁盐。Cl_2 的稳定区很狭小，它只是在酸性(pH 较低)的溶液中才能够稳定存在，在碱性溶液介质中，Cl_2 则转变为次氯酸盐、氯酸盐或高氯酸盐。

由 Cl_2 转变而成的次氯酸 HClO 是一种弱酸，其平衡 pH 值约为 7.5。次氯酸是一种强氧化剂，HClO 和 ClO^- 的稳定范围分布在水和气体氯(酸性溶液中)的稳定范围之上，表明次氯酸和次氯酸盐能使水和氯化物氧化(在酸性溶液中)生成氧和氯。

Cl_2-H_2O 系电位-pH 图的研究说明，Cl_2 在水溶液介质中是一种很强的氧化剂，无论在酸性或碱性水溶液介质中，Cl_2 都能够直接或间接地将水和常见的金属或化合物氧化。

2．MeS-H_2O 系电位-pH 图

图 4-2 是一幅综合各常见 MeS 在水溶液中稳定存在区的简图[33]。当在图上叠加了 Cl_2/Cl^-、Fe^{3+}/Fe^{2+} 等表示氯化浸出剂的电极电位方程式的线条时，就可用来判断各 MeS 是否能够被上述浸出剂所溶解。

当用氯气浸出时，E_{Cl_2/Cl^-} 高于图 4-2 所列各 MeS 的氧化反应(4-4)，即

$$MeS \rightarrow Me^{2+} + S + 2\,e$$

的 E 值，表明在热力学上氯气能够将硫化物氧化，使金属呈离子状态存在于溶液中。

当用盐酸作为浸出剂浸出金属硫化物时，发生

$$MeS + 2\,H^+ = H_2S + Me^{2+} \qquad (4\text{-}9)$$

的反应，图 4-2 上反映了各 MeS 的这一反应的平衡(或标准) pH 值。从热力学上看，平衡 pH 值较大的 FeS、NiS、CoS 是可用盐酸浸出的，而平衡 pH 值很负的 CuS 难于简单酸溶，此时需要采用氧化酸性浸出。

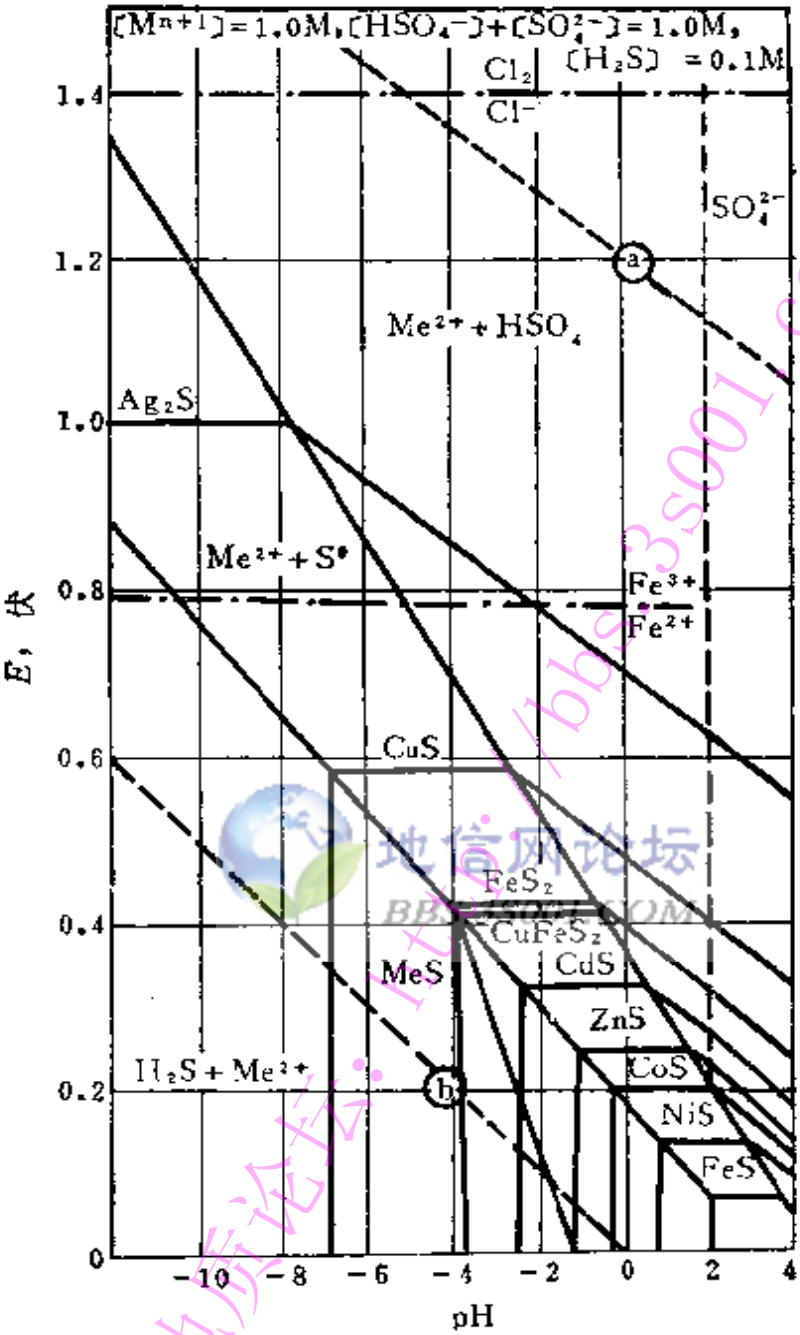


图 4-2 MeS–H_2O 系的电位-pH 图

用氯盐浸出时，$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ 高于图上除 Ag_2S 外的其余 MeS 的 E 值，表明在热力学上 Fe^{3+} 能够浸出除 Ag_2S 外的其余 MeS。但是，必须指出，在实际浸出过程中，由于络合物的形成，Ag_2S 也能够被部分浸出，而 FeS_2 却是难浸出的。可见，电位-pH 图虽然对浸出过程具有一定的指导意义，但由于热力学数据的欠准

地信网论坛 BBS.1CEO.COM
http://bbs.3s001.com/

确以及电位-pH图绘制时往往对实际的浸出条件过于简化，因而所得结果与实际情况尚有差距，这也正是湿法冶金热力学研究方面需要解决的问题。据实际测定而绘制的电位-pH图，还有助于研究反应的机理。

三、$Cu-Cl^-H_2O$系的电位-P_{Cl}图

在氯化浸出过程中，pH固然是一个重要的参数，但在许多情况下Cl^-的浓度也是需要研究的重要影响因素，为了考察Cl^-浓度对反应进程的影响，按照上述绘制电位-pH图所采用的相同的原理，可以绘制出一定温度及pH值下的电位-P_{Cl}图，此时$P_{Cl}=-\log a_{Cl^-}$。

图4-3是一个$Cu-Cl^-H_2O$系的电位-P_{Cl}图[4]。图上各线表示的反应及其平衡条件如下：

(1) $Cu^{2+}+2e=Cu$　　$E=0.345+0.0295\log a_{Cu^{2+}}$

(2) $CuCl+e=Cu+Cl^-$　　$E=0.124+0.0591\ P_{Cl^-}$

(3) $Cu^{2+}+Cl^-+e=CuCl$　　$E=0.566-0.0591\ P_{Cl^-}+$
$+0.0591\log a_{Cu^{2+}}$

(4) $CuCl+Cl^-=CuCl_2^-$　　$\log a_{CuCl_2^-}=-1.19-P_{Cl^-}$

(5) $CuCl_2^-+e=Cu+2Cl^-$　　$E=0.194+0.1182\ P_{Cl^-}+$
$+0.0591\log a_{CuCl_2^-}$

(6) $Cu^{2+}+2Cl^-+e=CuCl_2^-$　　$E=0.495-0.1182\ P_{Cl^-}+0.0591\log\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{CuCl_2^-}}$

由图4-3可以看出溶液中铜的存在形态随着Cl^-浓度的增高而发生的变化。Cl^-达到一定浓度时会出现不溶性的一价氯化铜CuCl，当Cl^-进一步增加时，CuCl又会溶解而生成$CuCl_2^-$络离子。

地信网论坛 bbs.3s001.com http://bbs.3s001.com/ 顶级地质论坛

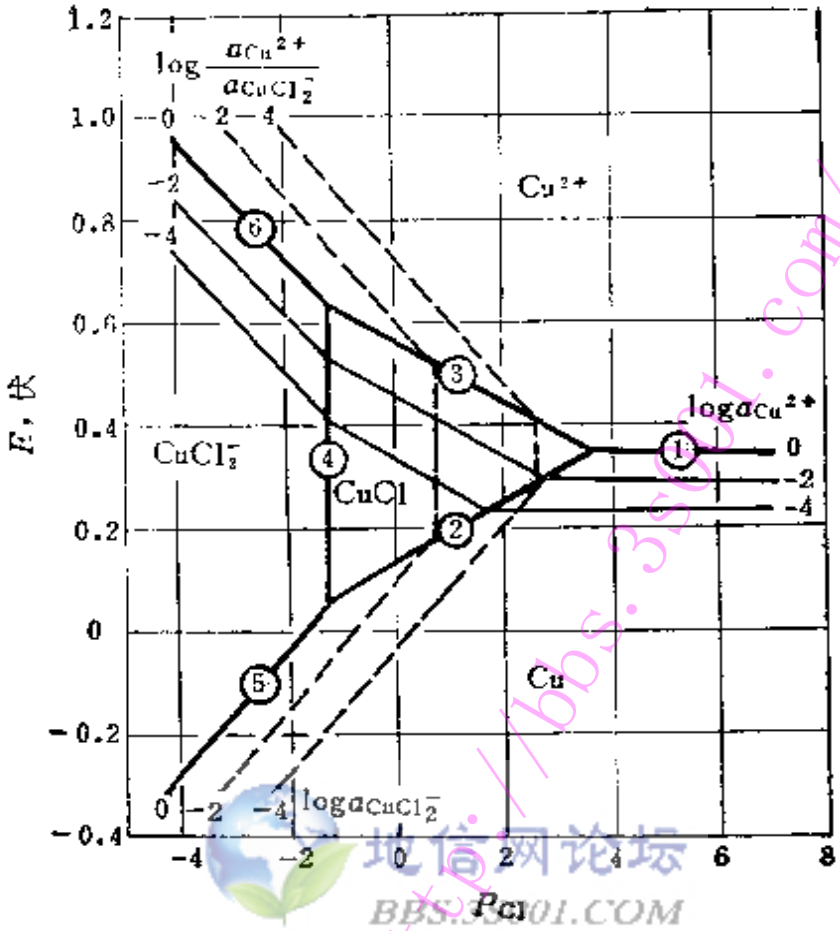


图 4-3　25℃ 时，Cu-Cl^--H_2O 系的电位-P_{Cl_2} 图

第三节　氯化浸出的动力学

为了利用浸出过程溶解速度的差异以实现选择性溶解，以及为了强化溶解过程，有必要研究溶解反应速度及溶解反应的机理。

一、溶解反应速度及其影响因素

1．溶解反应速度方程

在氯化浸出过程中，发生浸出剂由于向矿物单位表面迁移而引起的浓度降低，同时也发生浸出剂由于在矿物单位表面上进行化学反应而引起的浓度降低；单位时间内前一种浓度变化称为扩散速度 V_D，单位时间内后一种浓度变化称为化学反应速度 V_K。经过一段时间，扩散速度与化学反应速度相等，于是建立了一个

地信网论坛 BBS.3501.COM
河北地质论坛：http://bbs.3501.com/

新的平衡状态。此时，过程宏观速度为：

$$V=V_K=V_D=-\frac{dC}{d\tau}$$

扩散速度和反应速度可以分别根据菲克定律和质量作用定律表示如下：

$$K_D(C-C_S)=K_KC_S^n$$

式中：K_D——扩散速度常数，且$K_D=\frac{D}{\delta}$，D表示扩散系数，δ表示扩散层的厚度；

C——溶液中浸出剂的浓度；

C_S——浸出剂在矿物表面上的浓度；

K_K——吸附-化学反应动力学阶段的速度常数；

n——反应级数。

对于大多数浸出过程来说，反应速度都服从一级反应方程，即$n=1$。因此，上式可变为：

$$C_S=\frac{K_D}{K_D+K_K}C$$

代入化学反应速度方程

$$V_K=-\frac{dC}{d\tau}=K_K\times C_S^n$$

得到

$$V_K=-\frac{dC}{d\tau}=\frac{K_KK_D}{K_D+K_K}C$$

当过程为化学反应所限制，即$K_K\ll K_D$时，上式可近似地表示为：

$$V\approx K_KC$$

说明过程的速度取决于最慢的化学反应环节，即反应在动力学区域内进行。

当过程为物质扩散所限制，即$K_K\gg K_D$时，上式可近似地表示为：

$$V\approx K_DC$$

地信网论坛 BBS.3S001.COM
资源地质论坛 http://bbs.3s001.com/

说明过程的速度取决于最慢的扩散环节，即反应在扩散区域内进行。

增高或降低反应速度常数的一个重要因素是温度。一般地说，温度升高，反应速度加快。从速度公式看，升高温度对浸出剂浓度的影响是不大的，所以，温度升高，反应加速主要表现在速度常数 K 的增大；反之亦然。

在动力学区域内，浸出速度与温度的关系可用下式表示：

$$K \approx K_K = K_0 e^{-E/RT}$$

式中：K_0——常数，相当于活化能 E 等于零时的反应速度常数；

E——反应活化能，卡/克分子；

R——气体常数，其值取 1.987 卡/度·克分子。

对在动力学区域内进行的大多数反应来说，活化能在5000～20000卡/克分子范围内。温度对反应速度的影响也常用反应速度的温度系数 $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ 来表示。反应在动力学区域内进行时，温度升高10°C，反应速度增大到 2～4 倍，也就是说反应速度的温度系数等于 2～4。

在扩散区域内，浸出速度与温度的关系可用下式表示：

$$K \approx K_D = K_0' e^{-E'/RT}$$

式中：K_0'——常数；

E'——扩散活化能。

扩散过程需要的活化能较小，约为 1000～3000 卡/克分子。小的活化能值，通常可用来作为判断过程在扩散区进行的标志。扩散速度的温度系数 $\frac{K_{T+10}}{K_T}$ 一般小于 1.5。

上述讨论只是对单位表面积的矿粒而言的。显然，增大矿粒表面积、改善扩散条件、强化化学反应条件都有利于提高浸出速度。当然，氯化浸出过程影响溶解速度的因素较多，本节将引用某些具体数据分别对各主要因素进行一般的讨论。

BBS.3S001.COM

2．若干影响因素的讨论

（1）矿石粒度的影响　溶解速度随矿石粒度减小而增加，因为颗粒越小，单位重量的表面积就越大。例如，在转速为250转/分的条件下，用一升含Fe^{3+}212克/升、HCl 9克/升的三氯化铁溶液，在106°C下，对200克含Cu 26.0%，Fe 29.7%，S 33.9%，SiO_2 4.4%，Al_2O_3 6.4%的黄铜矿精矿进行浸出试验，发现细磨程度不同（磨矿对黄铜矿精矿平均粒度的影响见表4-1），同一浸出时间下铜的浸出率是不同的，较细的颗粒有较高的浸出率，其结果如图4-4所示[55]。然而，浸出前的矿石粒度即细磨程度，通常由经济因素决定。

表 4-1　　磨矿对黄铜矿精矿平均粒度的影响

磨矿时间，小时	0	2	4	8
−325目占有，%	58.5	98.9	100.0	100.0
平均粒度，微米	17.0	3.8	3.0	2.4

地信网论坛 BBS.3500L.COM

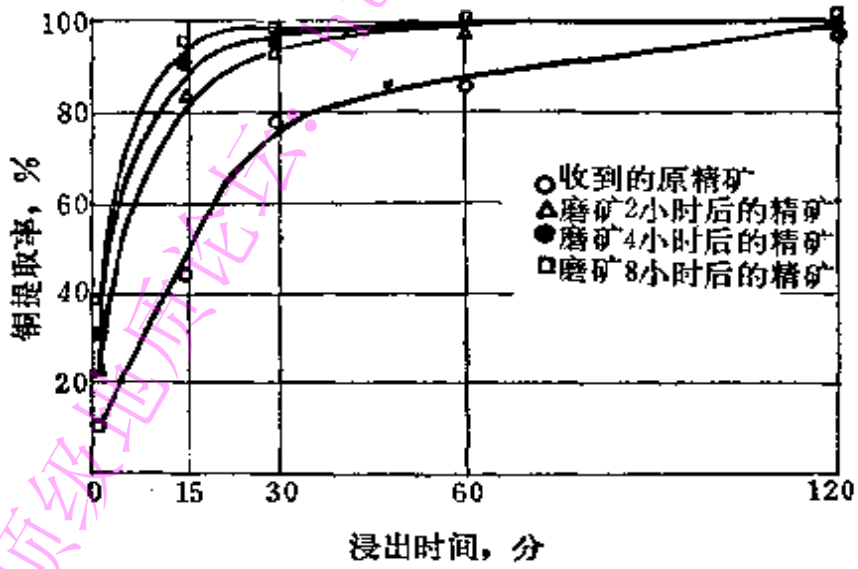


图 4-4　粒度对从黄铜矿中提取铜的影响

（2）温度的影响　如前所述，对于在动力学区域进行的反应，温度的影响是明显的，溶解速度随温度的升高而提高。例如，研究认为，三氯化铁浸出黄铜矿的反应是一级反应，其活化能为

12300 卡/克分子，属于在动力学区域进行的反应。用一升三氯化铁溶液，在 30、55、80 与 106 ℃的温度下，对磨矿 2 小时的300克黄铜矿精矿进行浸出（其它条件同前所述）试验，结果如图4-5 所示[5]。可见，加热对浸出速度有十分明显的影响，只有加热到溶液的沸点 106℃，才有较好的浸出率。温度对 $FeCl_3$溶液浸出 $CuFeS_2$的影响如此明显，是由于矿物结构状态带来的。实践表明，由于矿物结构状态不同，各自要求的浸出温度大不一样。例如，用 $FeCl_3$溶液浸出铋精矿（一种自然铋夹杂有部分 Bi_2S_3和 Bi_2O_3的精矿）时，在常温下搅拌 4 小时（浸出剂含 Fe^{3+}30 克/升，HCl 20 克/升，液固比为 4），铋浸出率一般便可达 80～90%。又如，在低温下，用 $FeCl_3$溶液浸出铅锌精矿，约 30 分钟铅的浸出率达 100%。因此，控制不同的浸出温度，有时也可能作为选择浸出多金属矿物原料的一种手段。

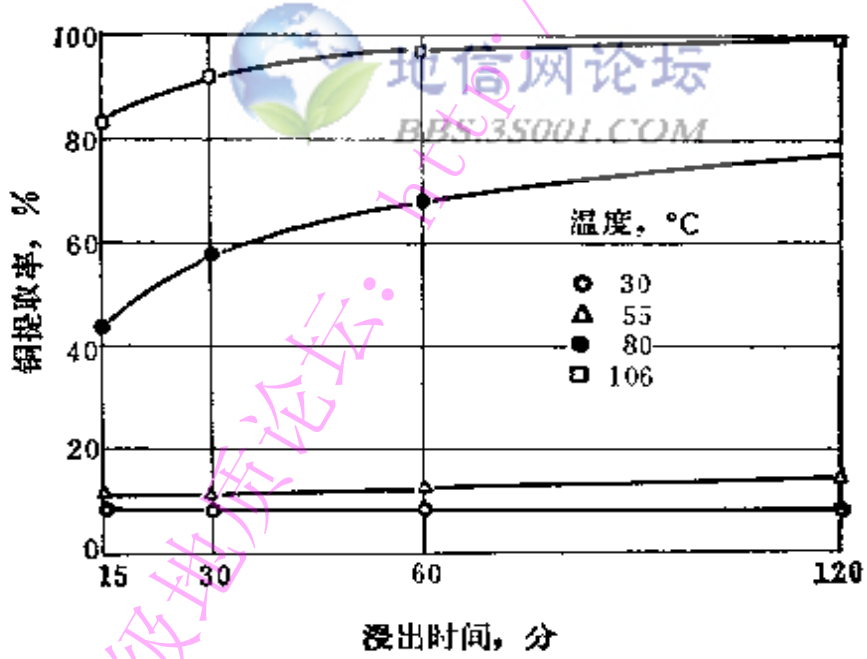


图 4-5　温度对从黄铜矿中提取铜的影响

有人在 70～105 ℃温度下，用盐酸浸出铁屑得出温度对铁溶解速度影响的结果示于图 4-6 中[6]。由图 4-6 计算得铁在盐酸中溶解反应的表观活化能数值如表 4-2 所示。所得活化能数值表明，反应在动力学区域内进行。铁的溶解速度随着温度升高而加快。

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

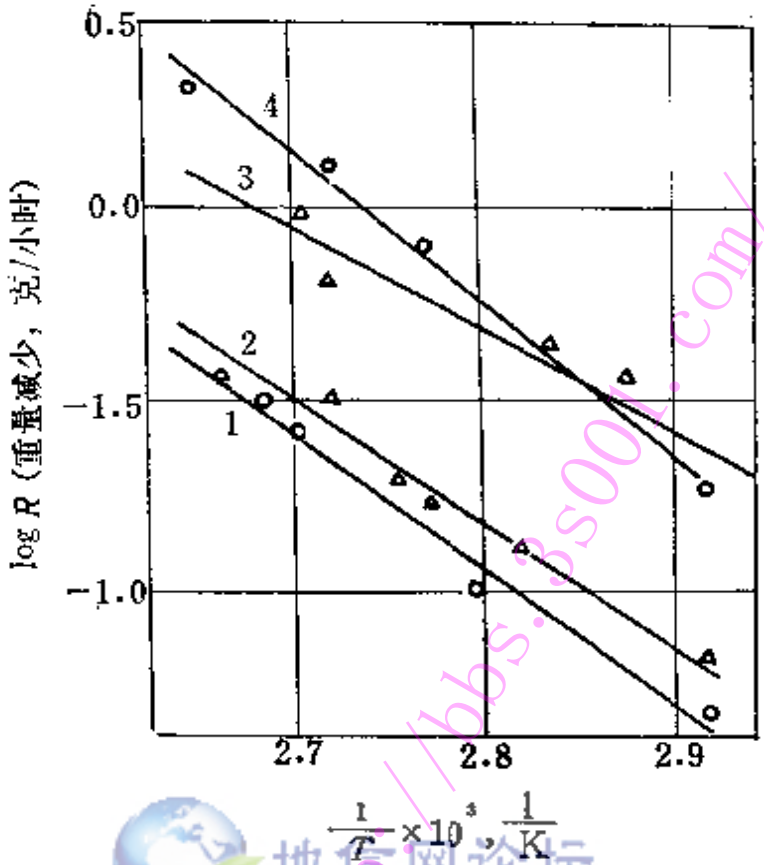


图 4-6　温度对铁溶解速度的影响

○—退火；△—未退火；1、2—低硅；3、4—高硅（在有 4.0 M $FeCl_2$存在时）

表 4-2　　铁在盐酸中溶解反应的活化能

活化能E 千卡/克分子	溶液组成	铁样品性质	温度范围，°C
15.2±0.4	0.5 MHCl	C=0.03%，未退火	70～95
16.4±0.3	0.5 MHCl	C=0.03%，退火	70～100
12.2±0.7	0.5 MHCl	C=0.52%，未退火	70～100
18.1±0.1	0.5 MHCl＋4.0 $M$$FeCl_2$	C=0.52%，退火	70～105

表 4-2 的数据说明，活化能有随着碳含量的降低而增加的趋势；而且当溶液中有较高浓度的$FeCl_2$存在时，其活化能增加。

但是，当用氯气浸出时，升高温度会使氯气在水溶液中的溶解度降低，因而会减慢氯化速度。

（3）浸出剂浓度或用量的影响　溶解速度随浸出剂的浓度或用量的增加而提高。这同样可用 $FeCl_3$ 浸出 $CuFeS_2$ 及 HCl 浸出铁屑的试验结果来说明。

在与前面相同的试验条件下，分别用 200、300、400 和 500 克再磨矿 2 小时的试料，在 1 升 $FeCl_3$ 溶液中于 106°C 下浸出。当 $FeCl_3/CuFeS_2$ 的重量比为 4.1、2.7、2.1 和 1.6 时，铜的浸出率如图 4-7 所示[5]。对此试料而言，适宜的 $FeCl_3/CuFeS_2$ 比值是 2.7。$FeCl_3$ 用量增大虽可稍增加铜的浸出率，但带来了其它成分的溶解。例如，我们对一种含 Cu 5.06%、WO_3 28.20%、Zn 1.83%、As 1.80% 的铜钨中矿细泥进行浸出的试验发现，在煮沸浸出时，当 $FeCl_3$ 用量为理论量的 1.5 倍时，铜浸出 96%，钨也被浸出了 13.10%。若改变 $FeCl_3$ 用量为 1.12 倍时，铜浸出率虽然降低到 95.5%，但钨只浸出 1.45%[7]。这说明降低 $FeCl_3$ 用量可以实现溶铜留钨的预期目的。但若 $FeCl_3$ 用量太低时，即使长时间煮沸浸出，也达不到高的浸出率。

地质论坛 BBS.3S001.COM

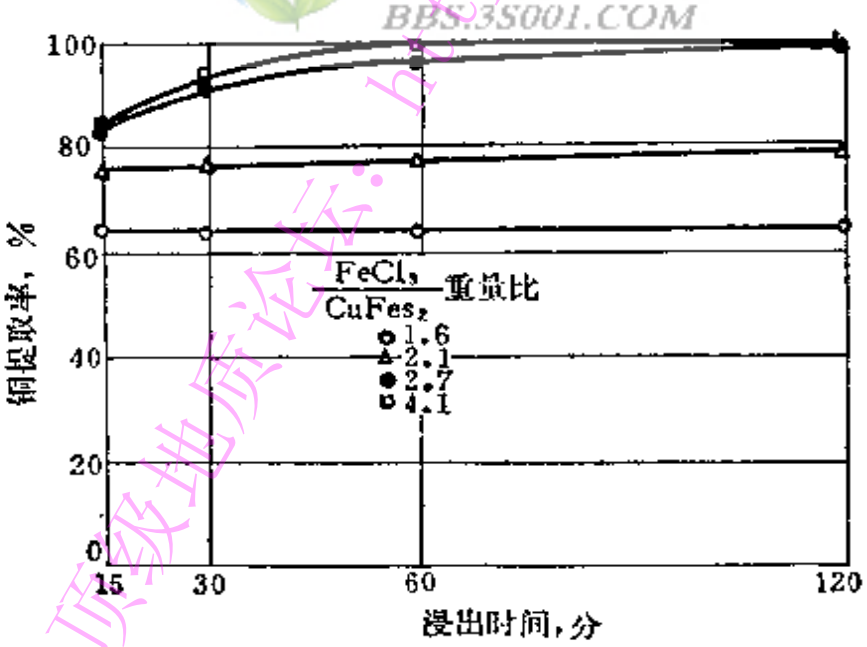


图 4-7　$FeCl_3$ 用量对从黄铜矿中提取铜的影响

用 HCl 及 $FeCl_2$ 溶液浸出废铁屑的试验结果示于图 4-8[6]。铁的溶解速度不仅随着温度升高而加快，而且随着盐酸及溶液中

$FeCl_2$ 的浓度增加而加快。铁的溶解速度 R 可用下列经验式表示：

$$R=K([HCl]+0.58[FeCl_2])^{0.45}$$

式中：K——与铁屑物理化学性质有关的常数；

[HCl]和[$FeCl_2$]——分别为盐酸及氯化亚铁的浓度。

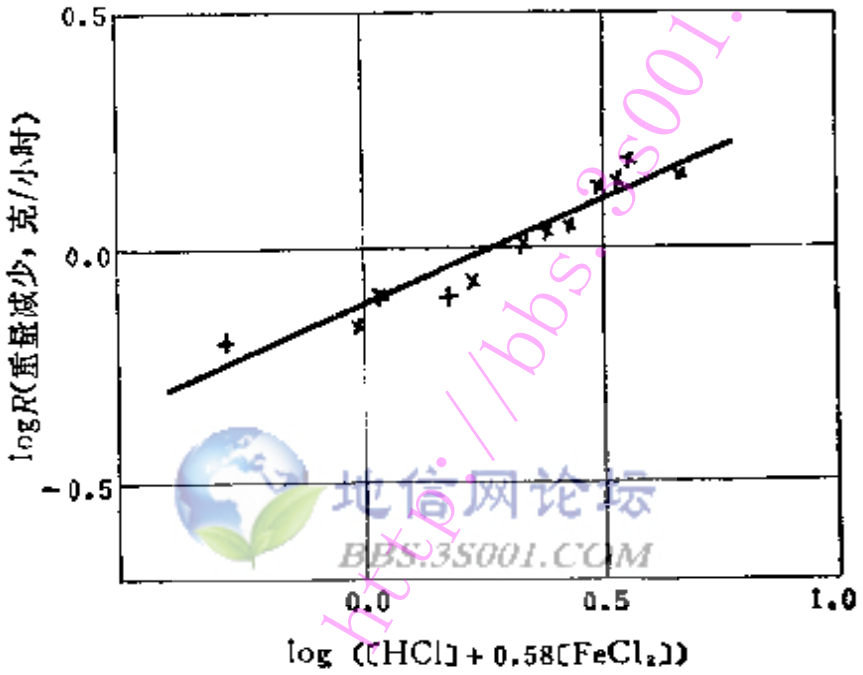


图 4-8 HCl 及 $FeCl_2$ 对铁溶解的影响

+—只有HCl在0.5～0.3 M 范围；

×—HCl中有1.0～4.0 M $FeCl_2$存在

铁屑盐酸浸出时，温度及浸出剂浓度对溶解速度的影响与一般规律相符，但酸度不能任意提高。除了经济因素之外，酸度提高常常会降低金属氯化物的溶解度。

应当指出，在氯化浸出中，氯气和氯离子既是浸出剂，又是氧化剂和络合剂。它们的氧化还原电位较高：氯气 E^0Cl_2/Cl^- = 1.36 伏；三氯化铁 E^0Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.77 伏。使用氧化还原电位高的氧化剂，其溶解速度必然快些。维持一定氯离子浓度或添加某些氯盐(如 NaCl)，使反应物形成稳定的络合阴离子，从而提高某些难溶金属氯化物的溶解度，消除钝化等等，均有助于加速溶

解反应。有人研究指出，配位体 SO_4^{2-}、Cl^-、OH^-等与有关的阳离子形成络合物，这种络合物离子在氧化或其它化学反应中要比非络合物离子具有较大的活性。正如有人研究了 Cl^- 对 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 的电子交换反应在 0°C时下列过程的速度常数[8]：

过程 1	$Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$	$K=0.87$ 升/克分子·秒
过程 2	$Fe^{2+}\rightarrow FeOH^{2+}$	$K=1.0\times10^3$升/克分子·秒
过程 3	$Fe^{2+}\rightarrow FeCl^{2+}$	$K=9.7$ 升/克分子·秒
过程 4	$Fe^{2+}\rightarrow FeCl_2^+$	$K=15$ 升/克分子·秒

在过程 1 中，非络合物阳离子之间的交换速度是很低的。铁络合离子的性质影响着电子转移速度，从而影响 $CuFeS_2$ 的溶解速度。

（4）搅动的影响　如果浸出过程是受扩散控制的，那么，它将受到搅动的很大影响；如果它是受化学反应控制的，则不受搅动的影响，但是也必须有充分的搅拌以避免固体物料沉降。后一种情况可用氯化浸出的一些实例得到说明。例如，试验发现，搅拌速度对于铁在盐酸中的溶解速度无影响[6]。$FeCl_3$ 浸出 $CuFeS_2$ 精矿的一组试验数据亦是如此[5,9]。在与前述相同的试验条件下，分别用 200 克原精矿试料在 1 升 $FeCl_3$ 溶液中，于 106°C 下改变转速(0、100、250、400 转/分）浸出 1 小时，试验结果示于图 4-9。结果表明，搅动大致对铜的浸出影响不大，最好的结果是 100 转/分。

一般来说，搅动总是有利于扩散从而有利于反应的进行，而上述实例却不显示其作用，可能由于溶液本身所处的沸腾状态或反应放出大量气体所导致的强烈搅动，超过了反应器外加的机械搅动；或是外加的机械强烈搅拌使矿浆整体旋转，旋转速度越高，离心力越大，溶液及固体粒子均附壁旋转，无法混匀，从而妨碍了反应物的扩散，影响了反应的进行。生产实践经验指出，搅拌器轴心稍偏离反应器中心，可以更为有效地进行工作，看来正是为了防止上述现象。当然，在选择浸出反应器的搅拌机时，还应当考虑动力消耗的经济合理性。

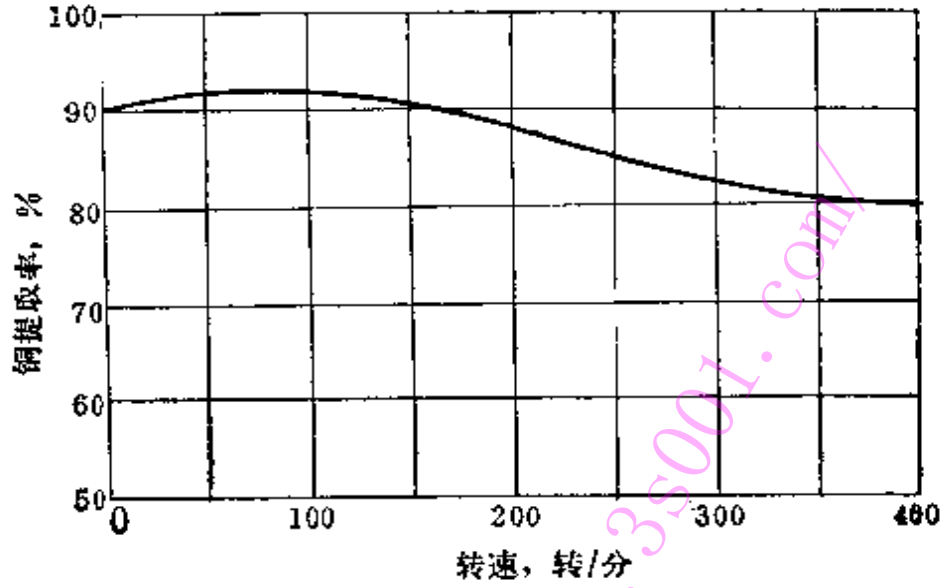


图 4-9　搅动对从黄铜矿中提取铜的影响

（5）浸出矿浆液固比的影响　溶解速度随矿浆液固比的增大而加快。实践证明，有时按化学反应计算加入同样的固体原料和浸出剂，配成不同的液固比进行浸出，虽然浸出剂的浓度降低了，也能获得同样的浸出率。这显然是增大液固比降低了矿浆粘度，改善了扩散条件的缘故。例如，我们曾用 93 克 $FeCl_3$ 配成不同浓度的浸出剂，将 200 克铜钨中矿煮沸浸出 2 小时，得到如下结果[7]：

浸出矿浆的液固比	1.32:1	1.5:1	1.77:1	2.5:1
浸出剂浓度，Fe^{3+}克/升	241	212	180	127
铜的浸出率，%	97	96.2	96	95.5

可见，铜的浸出率是相近的。虽然矿浆液固比增大会增大反应器的容积，但却有利于下一步的液固分离，使过滤速度加快；相反，矿浆液固比过小，有时矿浆澄清不了，液固分离非常困难。

此外，在氯盐浸出及氯气浸出过程中，还要求维持一定的酸度，防止金属氯化物发生水解而妨碍反应的进行。但是，酸度过高也作用不大，正如有人用 $FeCl_3$ 溶液浸出 $CuFeS_2$ 精矿时所发现的情况那样[6,9]。在与前述相同的试验条件下，添加 38% 的盐酸配成含 HCl 9.0、56.5、113 和 226 克/升的浸出剂，分别进行

试验，其中浸出 1 小时的结果如图 4-10 所示。由图看出，增加酸量超过前面试验用量(9 克/升)是无益的。

二、溶解反应的机理

在四种不同类型的氯化浸出工艺中，除电氯化浸出外加直流电因而附加有电能转变为化学能的氧化还原作用外，它和其余的盐酸浸出、氯盐浸出、氯气浸出的反应都是氧化还原反应。通常称为氧化浸出的过程，乃是浸出的物料被氧化，而浸出剂本身被还原的过程；还原浸出则是指浸出的物料本身被还原，而浸出剂被氧化的过程。但它们的实质都是伴随有电子迁移(或交换)的氧化还原反应。

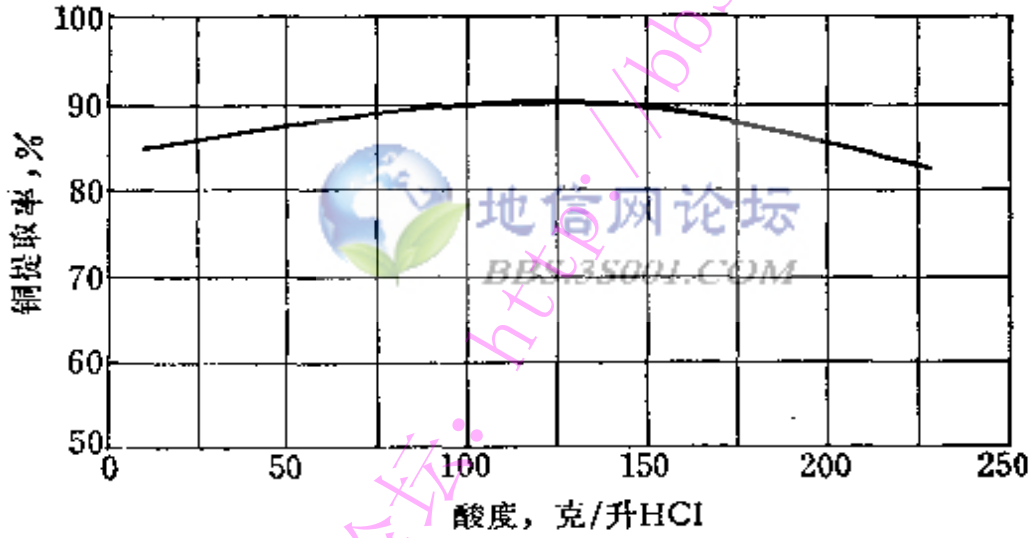


图 4-10 酸度对从黄铜矿中提取铜的影响

氯化浸出是一种非均相的氧化还原反应，亦即是在晶格表面上的部分离子和从溶液中吸附到晶体表面的另一种离子之间的反应。如三氯化铁浸出黄铜矿的过程，可用下列电化反应表示：

阴极区发生任何氧化剂的还原，如

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

阳极区发生任何还原剂的氧化，如

$$CuFeS_2 \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S + 4e$$

三氯化铁溶液溶解黄铜矿的机理，具体说来可认为包括以下

阶段：

阶段 1　Fe^{3+} 类离子向 $CuFeS_2$ 表面扩散；

阶段 2　Fe^{3+} 类离子的吸附；

阶段 3　吸附的 Fe^{3+} 与 $CuFeS_2$ 反应生成 Fe^{2+}、Cu^{2+} 和 S，Fe^{2+}、Cu^{2+} 进一步与 Cl^- 产生络合离子，这些反应可能发生在晶体表面或溶液中；

阶段 4　反应生成物的解吸。

如前所述，三氯化铁浸出黄铜矿是受化学反应控制的，因此，阶段 3 在溶解过程中是速度的控制阶段。

关于铁在盐酸溶液中溶解反应的机理，认为包括以下阶段[67]：

阳极溶解，特别是在晶粒界面上

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

阴极析出氢气，经过以下阶段：

(1) 由于扩散及对流作用，氢离子从溶液中向阴极表面迁移形成双电层

$$(H_3O^+)_{液} \longrightarrow (H_3O^+)_{双}$$

(2) 双电层中氢离子放电并吸附在铁的表面

$$(H_3O^+)_{双} + e + M \longrightarrow M{-}H + H_2O$$

(3) 吸附的氢原子结合成氢分子并析出

$$2M{-}H \longrightarrow 2M + H_2$$

(4) 氢离子二次放电

$$(H_3O^+)_{双} + M{-}H + e \longrightarrow M + H_2O + H_2$$

如前所述，这一反应也是受化学反应所控制的，看来在阴极上析出氢是反应速度的限制阶段。而氯化亚铁对反应速度的影响可能是由于使阴极表面上双电层的特性改变，使得氢析出的超电压降低从而加快了溶解速度。

第四节　盐酸浸出

盐酸是湿法冶金的一种溶剂，也是湿法氯化过程的一种氯化

剂，能够与多种金属、金属氧化物、碱类以及某些金属硫化物作用生成可溶性金属氯化物。由于在不同的条件下盐酸可表现出还原性或氧化性，因而盐酸浸出可以区分为还原浸出与氧化浸出。以下按不同的原料对象，叙述盐酸浸出法的特点。

一、钴渣的盐酸浸出

钴渣是镍电解精炼净液过程中产出的中间产品之一。过去某些工厂曾采用氯气沉淀分离镍钴的方法处理钴渣，但此法过程复杂、金属回收率低。随着胺类萃取剂在有色冶金中得到日益广泛的应用，钴渣盐酸浸出已引起人们的重视，因为盐酸浸出与萃取法相配合提取钴渣中的镍和钴，可以简化流程及提高金属回收率。

钴渣中的钴、镍、铁均以高价态的氢氧化物存在，它们可视为氧化剂，钴渣盐酸浸出过程是还原浸出的一种典型过程。

钴渣盐酸浸出反应如下：

$$2\,Co(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,CoCl_2 + 6\,H_2O + Cl_2\uparrow \qquad (4\text{-}10)$$

$$2\,Ni(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,NiCl_2 + 6\,H_2O + Cl_2\uparrow \qquad (4\text{-}11)$$

$$2\,Fe(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,FeCl_3 + 6\,H_2O \qquad (4\text{-}12)$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H_2O \qquad (4\text{-}13)$$

$$Cu(OH)_2 + 2\,HCl = CuCl_2 + 2\,H_2O \qquad (4\text{-}14)$$

$$Pb(OH)_2 + 2\,HCl = PbCl_2 + 2\,H_2O \qquad (4\text{-}15)$$

钴渣中钴的浸出反应(4-10)可认为是 Co^{3+} 与 Cl^- 之间进行氧化-还原反应的结果。即 Co^{3+} 由于获得 Cl^- 放出的一个电子而被还原为 Co^{2+} 进入溶液，而 Cl^- 因失去电子后被氧化变为氯原子，继而变为氯分子。

溶液中进行的这一氧化-还原反应的热力学原理，可用图 4-11 所示的电位-pH 图来说明。图 4-11 中的 1、2、3、4、5 线分别表示以下反应的平衡条件，即

1. $Co^{2+} + 2\,e = Co$

$$E_1 = -0.277 + 0.0295\,\log[Co^{2+}]$$

2. $Co^{2+} + 2\,H_2O = Co(OH)_2 + 2\,H^+$

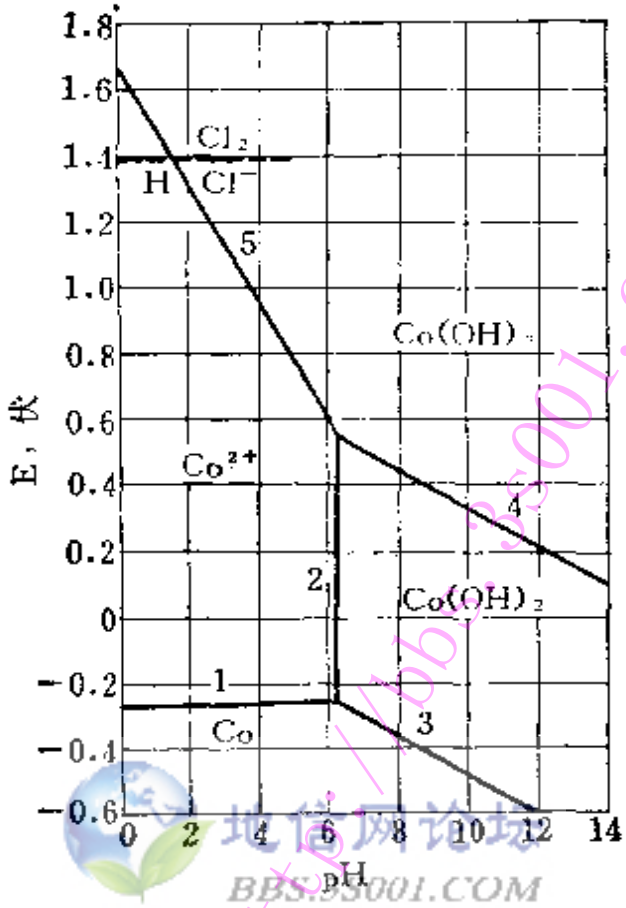


图 4-11 钴渣还原浸出电位-pH 图

$$pH = 6.4 - 0.5\ \log[Co^{2+}]$$

3. $Co(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ e = Co + 2\ H_2O$

$$E_3 = 0.095 - 0.0591\ pH$$

4. $Co(OH)_3 + H^+ + e = Co(OH)_2 + H_2O$

$$E_4 = 1.01 - 0.0591\ pH$$

5. $Co(OH)_3 + 3\ H^+ + e = Co^{2+} + 3\ H_2O$

$$E_5 = 1.77 - 0.1773\ pH - 0.0591\ \log[Co^{++}]$$

由上述 5 根线构成的电位-pH 图展现出四个不同相即 Co、Co^{2+}、$Co(OH)_2$ 及 $Co(OH)_3$ 的稳定存在区域。当控制适当的电位及 pH 值时，可以使钴按上述四种不同的形态稳定存在；欲使钴渣浸出即将 $Co(OH)_3$ 转变为 Co^{2+} 进入溶液，显然必须控制电位低于 E_5 ($E_{Co(OH)_3/Co^{2+}}$)。

河北地质论坛 http://bbs.95001.com/
地信网论坛 BBS.95001.COM

用盐酸作为钴渣浸出剂时，还原剂是 Cl^-。Cl^- 与 Cl_2 之间的氧化-还原反应的电位 E^0Cl_2/Cl^- 值用虚线(Cl_2 线)表示在图 4-11 中。

图 4-11 中虚线与 5 线的交点(H)，指示出钴渣盐酸浸出的条件，因为只有在 H 点的左边，E^0Cl_2/Cl^- 值才低于 $ECo(OH)_3/Co^{2+}$；也就是说，只有浸出过程溶液的 pH 值在 2 以下，浸出反应才能够进行。

从图 4-11 中还可以看出，钴渣盐酸浸出的标准氧化-还原电位差是不大的，亦即在低温下浸出过程的推动力并不大，实际应用时，通常需要使浸出过程在较高温度(80～90°C)条件下进行。

上海冶炼厂采用钴渣盐酸浸出-N-235 萃取分离镍钴，其工艺流程如图 4-12 所示[10]。

钴渣大致成分(%)为：Co 10～15；Ni 20～25；Fe 6～8；水分 40。

钴渣用工业浓盐酸(10 N)在高于 80～90°C 下溶解，浓缩过滤后浸出液成分(克/升)约为：Ni 120～150；Co 50～60；Cu 1.4～2.0；Fe 15～20；Cu 1.4～2.0；HCl 1.4～2 N。

因为对 N-235萃取剂来说 Fe^{3+} 比 Co^{2+} 更易萃取，因此，Fe^{3+} 存在对 Co^{2+} 萃取有不良影响。在萃取钴前，必须预先除铁。该厂采用仲辛醇萃取除铁。有机相组成(体积%)为：仲辛醇 50＋煤油 50，相比 1.5～2:1。经过 8 级逆流萃取可将溶液中的铁降至 0.2 克/升以下，当原液中 Cl^- 浓度为 270 克/升时，除铁率高于 90%。除铁时钴有少量损失，以 100 公斤铁计算则有 3 公斤钴被带走。

仲辛醇除铁后的溶液经浓缩其成分(克/升)为 Co 60～75、Ni 130～150、Cu 1.5～2.0、Cl 290～300、H^+ 2～3 N，进一步用 N-235 萃取分离镍钴。为消除萃取过程中第三相的出现，以仲辛醇作添加剂。所用有机相组成(体积%)为 N-235 25、仲辛醇 20、煤油 55，在相比(有机相:水相)为 4～5:1 的条件下经过 9 级逆流萃取所得萃余液组成(克/升)为：Ni 128～142、Co 0.001～

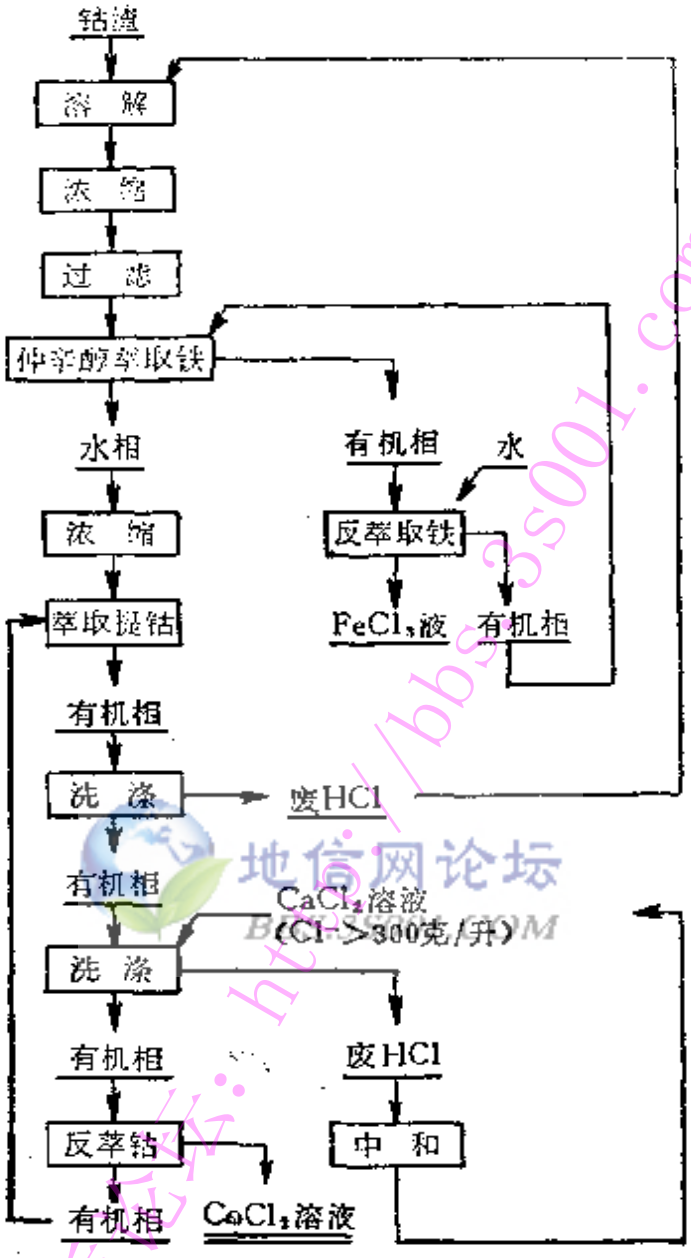


图 4-12 钴渣盐酸浸出-萃取流程

0.038、Cu 0.0017～0.011。

N-235是我国生产的脂肪族叔胺型萃取剂，性质与正三辛胺相似，目前主要应用于Ni、Co 萃取分离。在萃取过程中由于胺的碱性较大，会使氯化镍溶液的 pH 值升高，从而使氢氧化镍从水溶液中析出。所以在生产中需要首先用盐酸使 N-235酸化生成胺盐后，才应用于萃取作业。

采用 N-235 作萃取剂时，为了保证钴的完全萃取，必须使钴

成为络合阴离子形态 $CoCl_4^{2-}$ 存在。因此在萃取前必须使溶液蒸发浓缩使 Cl^- 浓度提高到 300 克/升以上，并且通常还加入一些添加剂如磷酸三丁酯(TBP)、P-350、仲辛醇等以消除萃取过程中第三相的出现。

萃取后有机相中除含有大量的钴外，还负载有少量镍，还需要经过洗涤才能进行反萃取。该厂采用两段洗涤。第一段用浓盐酸洗涤，含镍、钴的盐酸洗涤液用于溶解钴精矿制取原液；第二段用 $CaCl_2$ 溶液洗涤。经二次洗涤后，可直接用自来水反萃。反萃是在相比(有机相:水相)为 7～8:1 的条件下进行。经过 8 级逆流反萃，所得 $CoCl_2$ 液组成（克/升）为：Co 106～120；Ni 0.01～0.005；Cu 0.3～0.56；Fe 0.015～0.007；Pb 0.001；Zn0.005～0.0006。

反萃时铜大部分随钴被反萃下来，而铁、锌等大部分仍然以络合阴离子形态，存留在有机相中。实践证明，N-235不断返回使用，导致有铁的积累现象，影响钴的萃取。为此可在反萃后增加 2～3 级水洗或定期用 50%Na_2SO_4 溶液洗涤除铁，然后再使有机相返回萃取钴。

BBS.3S001.COM

所得氯化钴溶液采用硫化法脱铜后，送去电解。氯化钴溶液石墨阳极电解试验表明：钴总回收率可提高 5%；阴极钴的化学成分能达到 0 号钴标准。用聚氯乙烯微孔塑料作隔膜袋比帆布隔膜袋寿命长，但槽电压高，每吨钴多耗电 500 度。

二、镍冰铜的盐酸浸出

在工业实践中使金属硫化物在常压下溶解于酸液，可有两种情况：一种是不使用氧化剂的简单酸浸，另一种是必须使用氧化剂的所谓氧化酸浸。

金属硫化物酸浸过程可用反应(4-9)表示，不同硫化物按此反应式进行反应时的平衡 pH 值为[3]：

MeS	FeS	NiS	CoS	ZnS
pH^0	1.74	0.448	0.832	−1.586

MeS	CdS	CuS	Ni_3S_2	$CuFeS_2$	Cu_2S
pH^0	−2.62	−7.09	−0.474	−3.8	−8.04

如前所述，不同的金属硫化物酸浸时所要求的 H^+ 浓度很不相同，对于平衡 pH^0 值较高的 FeS、Ni_3S_2 及 CoS 是可以用简单酸浸法溶解的，而对于平衡 pH^0 值较负的 Cu_2S 则难于用简单的酸浸法浸出。所以，为使镍冰铜中的 Ni、Co 与 Cu 达到基本分离的目的，用盐酸作溶剂进行直接浸出(氧化浸出)是可行的。

镍冰铜中的镍在盐酸浸出过程中的总反应可表示为：

$$Ni_3S_2 + 6\ HCl = 2\ NiCl_2 + 2\ H_2S\uparrow + H_2\uparrow \qquad (4\text{-}16)$$

反应过程中 Ni_3S_2 中的硫失去一个电子，由 S^{3-} 被氧化为 S^{2-}，而盐酸中的 H^+ 则获得一个电子被还原为 H_2 析出。因此，就盐酸的作用来说，其实质是一种氧化浸出。

加拿大鹰桥镍公司建立了盐酸浸出镍冰铜的工业试验厂，其原则流程如图 4-13 所示[117]。

上列流程具有三个显著的特点：

(1) 当细碎的镍冰铜与浓盐酸作用时，镍选择性地溶解，铜和铂族金属仍为不溶性硫化物留在浸出渣中。

(2) 在一定的盐酸浓度下，溶液中大多数杂质如钴、铁与镍不同，它们能生成络合阴离子(如 $CoCl_4^{2-}$)，而镍不能生成络合阴离子。因此，溶液的净化可以采用溶剂萃取或离子交换法，而不用中和法，以减少固液分离的麻烦。

(3) 氯化镍溶解度随酸浓度提高而降低，因此只要往浸出液中鼓入 HCl 就能沉淀回收，不需要采用中和水解法，并可使整个顺流浸出系统保持高的酸度，避免由于最大限度利用酸而采用多段逆流浸出时所必需的固液分离作业。

在生产过程中，镍冰铜磨细至 98%—325 目，在 70℃ 的温度下用含 Ni 25 克/升、HCl 275 克/升的溶液机械搅拌浸出 12 小时，镍浸出率为 98%。浸出渣送铜水冶系统处理。

含 Ni 约 120 克/升、HCl 160 克/升及 Cu、Co、Fe 各约 2 克/升的浸出液经过通空气氧化脱硫后，用溶剂萃取净化法分离 Fe、Co 及 Cu，净化液通入 HCl 气体使 Ni 以 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ 结晶析出，产出杂质含量极少之结晶。纯度较高的 $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ 经过干燥脱

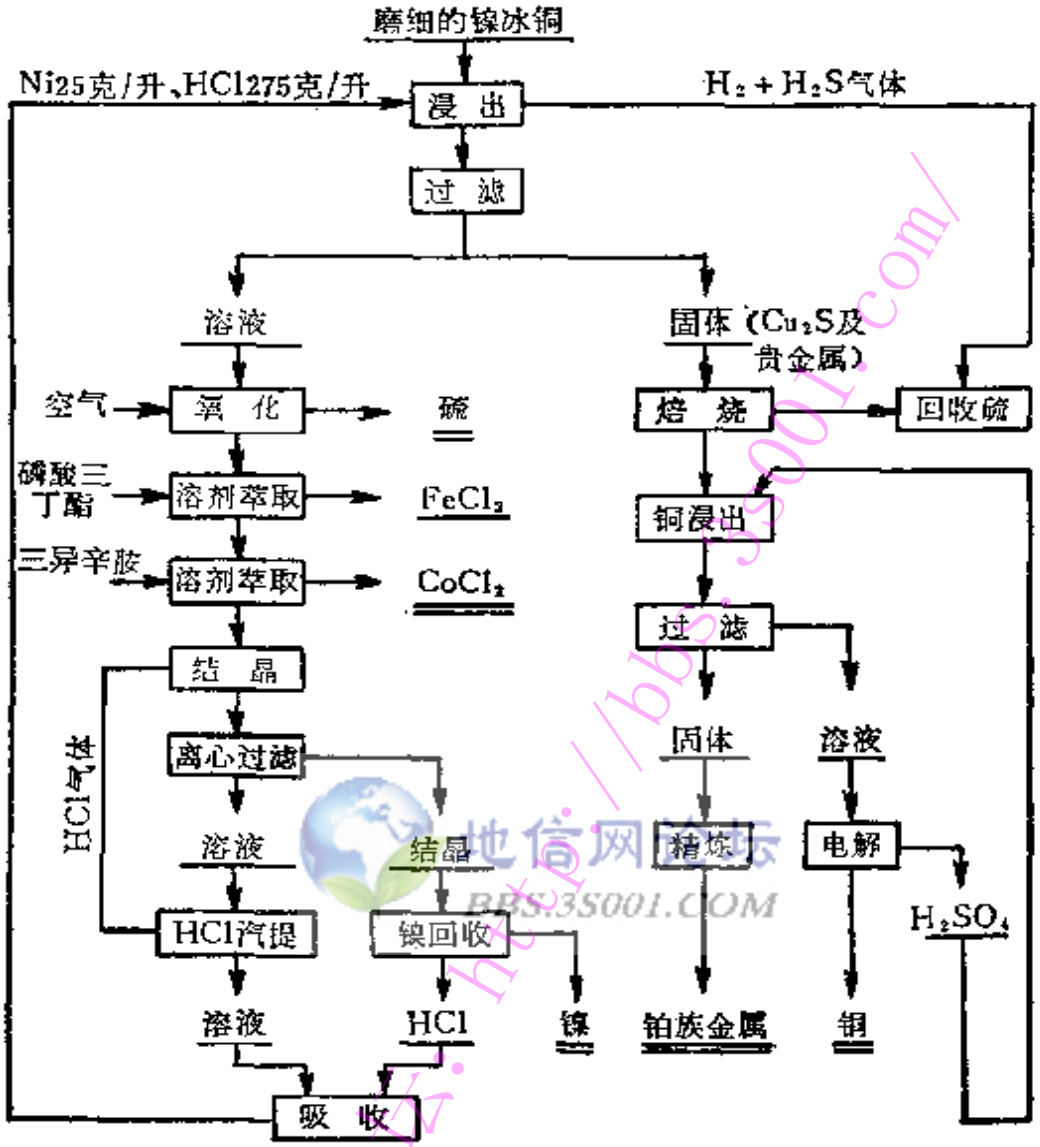


图 4-13 鹿桥镍公司冰铜浸出流程

除75%的水分后，在850℃下在流态化床中进行高温水解产出氧化镍粒。然后于650℃下用氢还原，最后得出含Ni>99.7%的金属产品。

三、废铁屑的盐酸浸出——水冶法生产铁粉

无产阶级文化大革命以来，我国东北、华北、华东、中南等不少单位，先后开展了盐酸水冶法制取铁粉的研究、试制工作，获得了品位较高、压制性能及烧结性能良好的还原铁粉，为发展

水冶法制铁粉打下了基础。

此法生产铁粉的工艺流程基本上由三部分组成：即(1) 盐酸浸出废铁屑生成氯化亚铁溶液和氢气，产出的氢气收集并除去酸雾、脱水、再压缩后用作氯化亚铁团块的还原剂；(2) 氯化亚铁溶液通过过滤除去不溶杂质后，蒸发浓缩得到纯的氯化亚铁晶体；(3) 用预热至 750°C 至 800°C 的氢气还原氯化亚铁晶体产出海绵铁，将反应中产生的氯化氢气体用水吸收成为盐酸，然后返回浸出过程。具体工艺流程及设备连接图如图 4-14 及图 4-15 所示。

从以上流程可见，整个流程基本上是一个闭路循环系统，只需要补加损失的少量氢气和盐酸。浸出过程产出的 $FeCl_2$ 溶液中

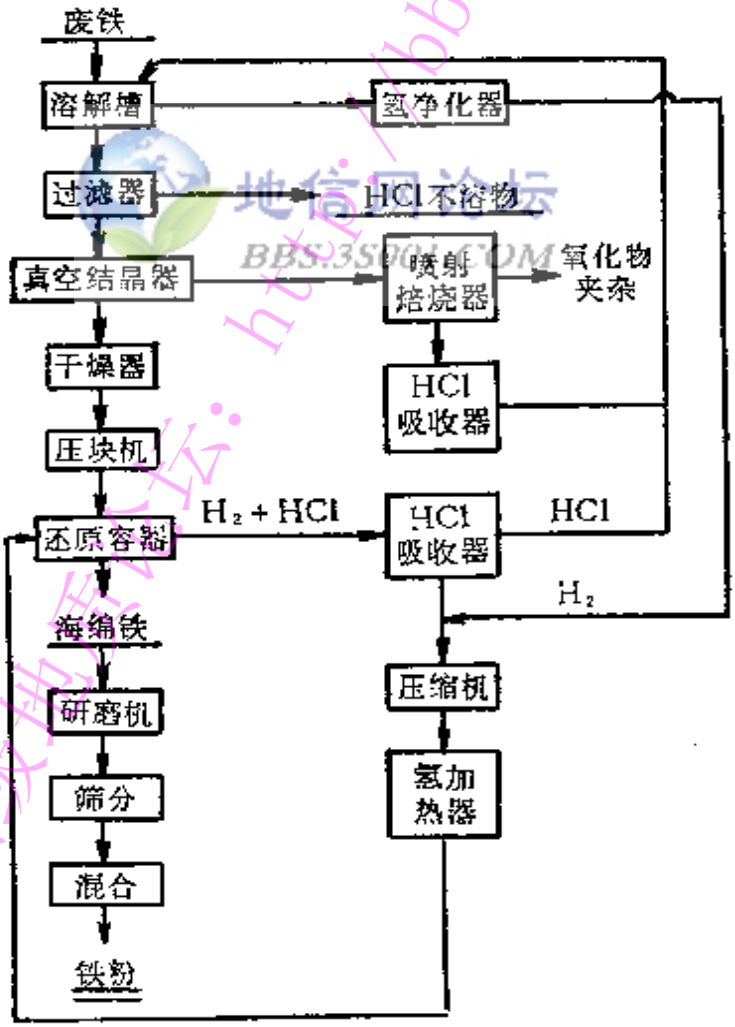


图 4-14 水冶法生产铁粉流程图[12]

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

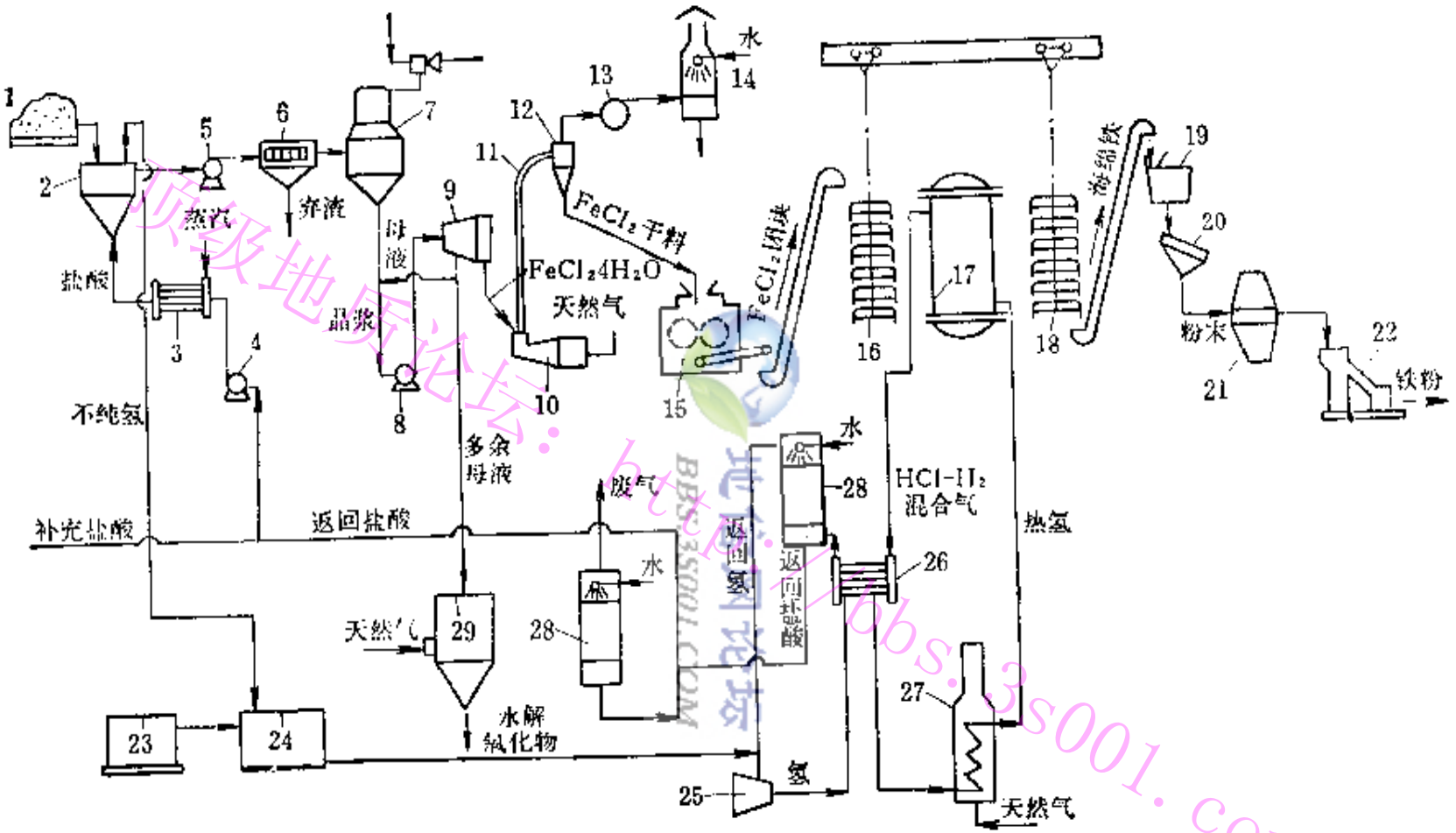


图 4-15 水冶法制取铁粉的设备流程图[18]

1—废铁料；2—溶解槽；3—酸加热器；4—酸泵；5—过滤给料泵；6—过滤器；7—真空结晶槽；8—晶泵；9—离心机；10—燃气炉；11—干燥柱；12—旋风分离器；13—抽风机；14—烟道气体洗涤器；15—团压机；16—装料格栅；17—还原反应器；18—卸出格栅；19—锤磨机；20—筛分；21—混合；22—退火炉；23—氢发生器；24—氢净化器；25—氢压缩机；26—换热器；27—氢加热炉；28—吸收器；29 喷射焙烧器

原级地质论坛：bbs.3s001.com/

还可能有少量的不溶物，在蒸发结晶之前必须过滤除去。用清洁的铁屑作原料时，干燥后不溶物的重量约为原铁屑量的 0.5% 左右。

$FeCl_2$ 溶液经过滤后加入真空结晶槽。槽内的真空度用蒸汽喷射器维持在 50 毫米汞柱左右。当热的(75～80°C)$FeCl_2$ 母液加入到真空槽时，水分就被蒸发。$FeCl_2$ 母液经浓缩并冷却后，$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 晶体结晶析出，经离心过滤后，部分母液返回真空结晶槽作为下一批浸出液结晶作业的母液。为避免杂质积累而部分从系统中抽出之母液则用“阿曼法”(见第五章)回收盐酸，并从所得水解产物中回收其中的有价金属如镍、铜、钼等。

离心过滤所得含四个结晶水的 $FeCl_2$ 晶体，经高温焙烧脱水产出粉末状干料。将此干料压团制成氯化亚铁团块，供氢还原工序用。

下面着重讨论此流程中的几个问题：

1．浸出过程的盐酸用量

在讨论氯化浸出的动力学时，已经谈到铁的溶解速度及其影响因素和溶解机理等问题。我们从反应

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2 \qquad (4\text{-}17)$$

可知，用 73 克 HCl 可溶解 56 克铁。但实际上进行反应时，此数量的盐酸不足以溶解这样多的铁，因为一部分盐酸在溶液加热过程中会挥发损失，而且铁屑中的碳化物及硫化物亦会与盐酸发生反应放出碳氢化合物及硫化氢。为了使溶解过程快速进行，一般都要加入过量的盐酸。在浸出作业中实际控制铁屑与盐酸的比例为 0.69。为了防止 $FeCl_2$ 的水解，反应终了时应保持溶液的 pH 值低于 4。

提高盐酸的浓度可以促进铁的溶解速度，但过高则容易产生过多的冒烟现象。实践证明，盐酸的浓度以 7 克分子左右较适宜[13]。典型的浸出液中含有 31%左右的 $FeCl_2$ 及 3%的游离酸。

反应过程中产生的氢气在用于 $FeCl_2$ 还原之前必须首先通过吸收器以除去痕量的 HCl，然后再净化除去 H_2S。

2．氯化亚铁氢还原设备的选择

从已有的研究报导来看，在什么样的设备中实现氯化亚铁的氢还原问题，曾经有过三种方案的设想与试验，即流态化反应器、运输带式反应器及固定层反应器。

流态化反应器虽然具有生产率高，温度控制容易，气体量少，可以连续作业等优点，但是在用于氯化亚铁氢还原的条件下，却存在三个主要问题：一是 $FeCl_2$ 颗粒在沸腾层中趋向于结团，难于维持流态化；二是相当大量的 $FeCl_2$ 挥发损失；三是产品铁中还含有较多未被还原的 $FeCl_2$。后者是最麻烦的，因为只有全部的氯化亚铁基本上都还原为海绵铁才能满足产品要求。

采用运输带式反应器时，气体的旁通管不易解决。氯化亚铁粒状晶体的固定床还原，则因为与固体物料接触的气体量大（每单位体积固体 $FeCl_2$ 接触 12000 体积的氢气），所产生的压力降是很大的。为了解决固定床中的压力降问题，目前多半是将氯化亚铁压成团块，即所谓团块固定床还原法。

3．氯化亚铁氢还原的热力学及动力学

氯化亚铁氢还原的反应可表示为：

$$FeCl_2 + H_2 = Fe + 2\,HCl \qquad (4\text{-}18)$$

反应的等压位变化如下：

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 + RT\,\ln\frac{a_{Fe}\cdot P_{HCl}^2}{a_{FeCl_2}\cdot P_{H_2}}$$

式中，a_{Fe} 及 a_{FeCl_2} 代表铁及氯化亚铁的活度，P_{H_2} 及 P_{HCl} 代表氢及氯化氢的分压。

平衡状态下 $\Delta Z_T = 0$

故
$$\Delta Z_T^0 = -RT\,\ln\frac{a_{Fe}\cdot P_{HCl}^2}{a_{FeCl_2}\cdot P_{H_2}}$$

因为 Fe 及 $FeCl_2$ 在还原温度（约 600℃）下均为固体纯物质，其活度可假设为 1

所以
$$\Delta Z_T^0 = -RT\;2.303\log\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}}$$

或
$$\log K_P = \log\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}} = -\Delta Z_T^0/2.303\,RT$$

式中 K_P 即是上述氯化亚铁氢还原反应的平衡常数。有人总结了各种平衡研究的结果后，得出[14]：

$$\log K_P = \frac{-7302}{T} + 6.29$$

在一定温度范围内的 $\log K_P$-T 图如图 4-16 所示。可见，随着还原温度的升高，还原反应的平衡常数增大，即对还原反应有利。

当 $P_{H_2} + P_{HCl} = 1$ 大气压时，由 K_P 值及 $K_P = P^2_{HCl}/P_{H_2}$ 的关系可以求出在氯化亚铁氢还原的温度范围内气相中 HCl 的平衡分压与温度的关系，其结果如图 4-17 所示。由图可见，此还原反应在 400°C即可开始进行。在 500°C时，HCl 的平衡浓度约为 3%，在 $FeCl_2$ 的熔点(673°C)时，HCl 平衡浓度约为 6%。

因此，为了得到较佳的还原效果，应当尽可能提高反应的温度。

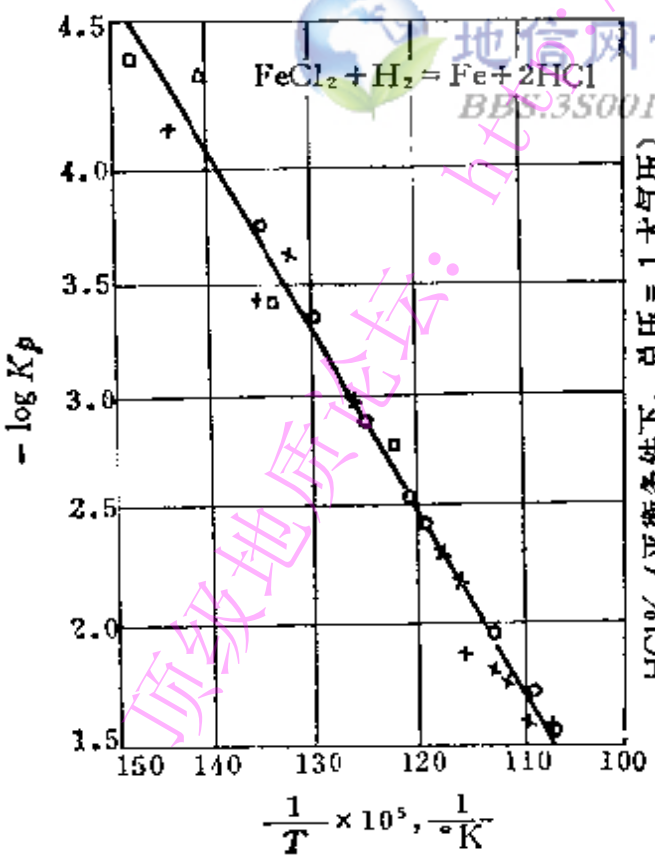


图 4-16 氯化亚铁氢还原反应的平衡常数与温度的关系

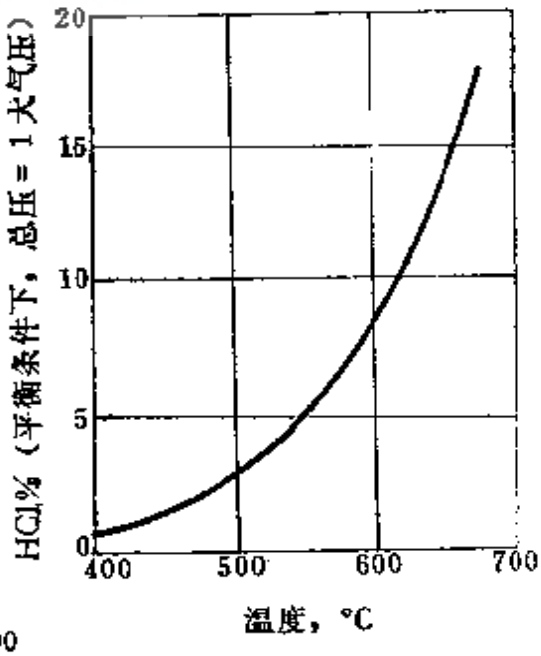


图 4-17 平衡状态下气相中 HCl% 与温度的关系

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

在早期的试验研究工作中，还原过程的温度大多是应用辐射热提供，而且在高于氯化亚铁熔点(673℃)的温度下容易引起氯化亚铁熔融而导致反应器设计上的困难。后来改变了加热制度，即由预热的氢气来提供反应过程的温度要求，这样，反应器的设计问题便可解决。预热氢气的温度虽然超过了800℃，但是氯化亚铁不会熔融，因为还原反应是一种强烈的吸热过程(在600℃时大约为34千卡/克分子铁)。在团块的反应界面上，所需要的热量起了一种"热障"作用，使团块中心的温度不会超过氯化亚铁的熔点。

关于氯化亚铁氢还原过程的反应机理及动力学，曾作过了较多的研究工作。有人认为氯化亚铁的氢还原反应是通过$FeCl_2$蒸气的迁移而被氢还原的[15]。在此过程中生成了大量的立方晶体(α-Fe)，随着还原过程的进行，这种α-Fe逐渐长大而成为金属铁的"胡须"。此过程的机理可以用以下反应程序表示：

$$FeCl_{2(固)} \rightleftharpoons FeCl_{2(气)} \tag{4-19}$$

$$H_{2(气)} + FeCl_{2(气)} + nFe_{\alpha(固)} \rightleftharpoons (n+1)Fe_{\alpha(固)} + 2\,HCl_{(气)} \tag{4-20}$$

即在还原过程温度下(约600℃左右)，固体形态之氯化亚铁发生挥发，生成气态的氯化亚铁。在氯化氢的分压小于0.1大气压的条件下，氢的分压可以认为基本上是常数。在α-Fe晶体长大点处的氯化亚铁的蒸气压将与该点上的氯化氢分压成正比。但是，由于氯化亚铁蒸气压的绝对值十分小，以致于从固体氯化亚铁表面到α-Fe晶体长大点之间的扩散很慢，从而成为还原速度的控制步骤，这也意味着整个反应的速度是受到氯化氢从反应地点向外扩散速度的控制。

上述氯化亚铁氢还原反应过程的机理已经从实验上得到了证实。在此试验基础上，得出了氯化亚铁在425～645℃之间用氢还原的速度方程式[15]：

$$\frac{f}{t} = \frac{75.8}{\rho_{Fe} \cdot d}\left(\frac{P_e - P}{P_e}\right) \cdot e^{-15500/RT}$$

式中：f——反应面由外向内渗透的位置；

ρ_{Fe}——已被还原的铁的密度，克/厘米^3；

t——反应时间，分；

d——颗粒直径，厘米；

R——气体常数(1.99 卡/克分子·K)；

T——反应温度，K；

P——氯化氢在反应带的分压，大气压；

P_e——氯化氢的平衡分压，大气压。

在温度一定的条件下，测定反应时间 t 与反应渗透位置 f 的数值并作图时，可得出如图 4-18 所示的 f-t 关系。由图可见，反应面渗透位置 f 是反应时间的直线函数。表明反应面是以恒定的速度向内渗透的。

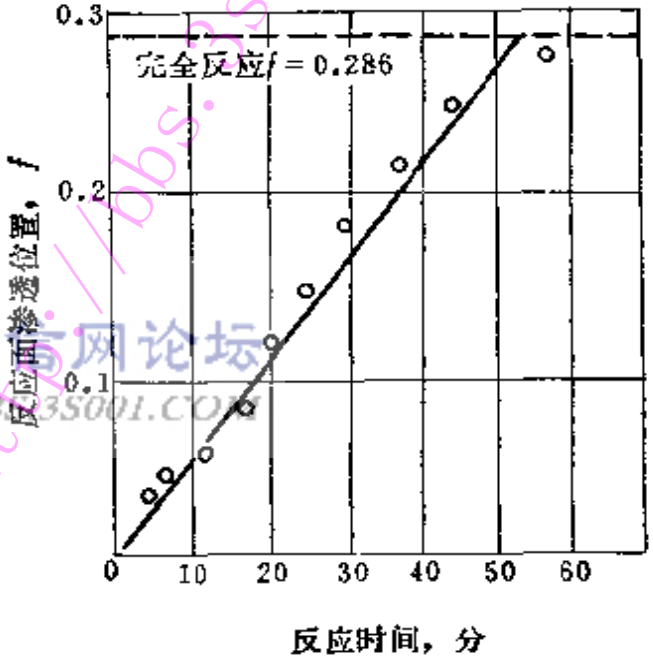


图 4-18 反应面渗透位置与反应时间的关系（$FeCl_2$ 圆柱体 d=3.2 厘米，h=0.9 厘米，在 H_2 气中 585℃得出）

因此，氯化亚铁团块的几何形状是重要的，其最小尺寸决定了氯化亚铁全部被还原所需的时间。实际上，由于还原是在多层团块的条件下进行，已发现还原速度总是要比上述理论计算出的速度小。这种速度变小是由于在实际作业条件下，总有某些团块破碎而产生了粉末及小碎块，阻塞了部分排气孔道所引起的。

4．氯化亚铁氢还原的主要工艺条件分析

(1) 氯化亚铁团块的大小及反应层厚度　由上述动力学分析得知，团块的几何形状对于还原过程具有重要的意义。实践表明，团块的形状宜采用枕形和梨形。球形团块虽能保证块层之间的透气性好，但制备困难，而且也不符合团块个体应具有最小尺

地质网论坛 BBS.35001.COM

寸的要求。

团块的大小应适宜，如过大则还原气体停留时间过长。宜用10～30克重的团块，其中孔隙度约10%。团块密度为2.3克/厘米^3，构成块层的孔隙率约50%。

反应器中块层的厚度取决于许多因素，如反应器的大小及通过块层的许可压力降等。在满足上述要求的前提下，还要注意所选择的厚度应不致压碎下层团块。

(2) 氢的纯度及预热温度　氢的纯度在一定范围内基本上对还原过程速度无影响，因此氢的纯度无关紧要，可以用天然气生产的氢作为还原剂，这种气体含15%的碳氢化物及36%的水。

氯化亚铁还原过程所需的全部热量均由预热之氢气供给。还原过程所需的全部热量包括：使$FeCl_2$团块加热到还原温度所需的热；蒸发残留水所需之热；还原反应吸收的热量。故当在600℃进行还原反应时，还原一克分子铁按理论计算所需的热量约为60千卡。实际下，根据反应层的厚薄及反应器大小，一般都要将氢气预热至800℃左右才能保证还原反应所需的热量。

(3) 还原反应的温度　一般而言，还原反应的温度不宜低于550℃，较好的温度范围是600～650℃[16]。如果反应温度在氯化亚铁的熔点(673℃)以上，则物料将会烧结而导致氢气及生成之氯化氢的扩散阻力增加，降低了扩散速度，故反应温度也不宜过高。

5．盐酸水冶法生产铁粉工艺的评价

盐酸水冶法生产铁粉具有很多优点，如原料来源广泛，产品成本低，铁粉的物理性能优良，可控松装密度，生产率高，劳动强度小，并可从母液及残渣中回收镍、铜、钼、锰等金属。然而，要实现工艺过程全封闭循环，还需要解决诸如氢气的加热、大量高温氢气输送与循环使用、材料设备的防腐蚀及安全生产等问题。

四、铂族金属精矿的王水浸出

含铂的铜镍硫化矿经富集所获得的铂族金属精矿是提炼铂族金属的主要原料之一，目前多用传统的王水浸出法使其中的铂、

钯、金转变为氯络酸，而氯化银与其他铂族金属铑、铱、锇、钌等则进入不溶残渣，然后进一步分别提取金、银及铂族元素。

1 体积 HNO_3 加 3 体积 HCl 形成王水的时候发生下列化学反应：

$$HNO_3 + 3\ HCl = Cl_2 + NOCl + 2\ H_2O \qquad (4\text{-}21)$$

生成的 Cl_2 为新生态氯，是一种强氧化剂。由于铂、钯、金卤化性能和络合性能强于银、铑、铱、锇、钌，因此用王水浸出铂族金属精矿时新生态 Cl_2 及 HCl 首先与铂、钯、金作用发生下列化学反应：

$$Pt + 2\ Cl_2 + 2\ HCl = H_2[PtCl_6] \qquad (4\text{-}22)$$

$$Pd + 2\ Cl_2 + 2\ HCl = H_2[PdCl_6] \qquad (4\text{-}23)$$

$$Au + Cl_2 + 2\ HCl = 2\ H[AuCl_4] \qquad (4\text{-}24)$$

$$Pt + 2\ Cl_2 = PtCl_4 \qquad (4\text{-}25)$$

$$PtCl_4 + 2\ HCl = H_2PtCl_6 \qquad (4\text{-}26)$$

$$Pt + 4\ NOCl = PtCl_4 + 4\ NO \qquad (4\text{-}27)$$

HNO_3 与 HCl 作用生成的亚硝酰（NOCl），也能与一些铂族金属氯化物形成亚硝基络合物[例如$(NO)_2PtCl_6$]黄色沉淀，亚硝基络合物的产生将影响铂的回收，因此用王水浸出时要加入少许 H_2SO_4 使其分离。

王水浸出时以元素状态存在的其他铂族元素也能与王水作用生成氯络酸，但一些呈合金状态存在的铂族金属如锇铱矿、铂铱合金及 OsO_4 等不溶于王水，而进入不溶残渣。

英国阿克顿公司从铜镍冰铜中回收铂族金属及贵金属[17]。所用铜镍冰铜含 Ni 46%、Cu 28%、铂族金属（铂、钯、铱、铑、钌和锇）和金的总含量约 1420 克/吨。经富集后得到含铂族金属及金达 65%的精矿。铂族金属精矿处理流程如图 4-19 所示。铂族金属精矿首先用王水进行冷溶解，在溶解过程中大部分金、铂、钯分别呈 $H_2[AuCl_4]$、$H_2[PtCl_6]$和$H_2[PdCl_4]$ 形态进入溶液，而铑、钌、铱、锇和氯化银呈不溶物形态残留于渣内。含有金、铂和钯的溶液先用硫酸亚铁还原金，用氯化铵沉淀铂，二氯二氨亚

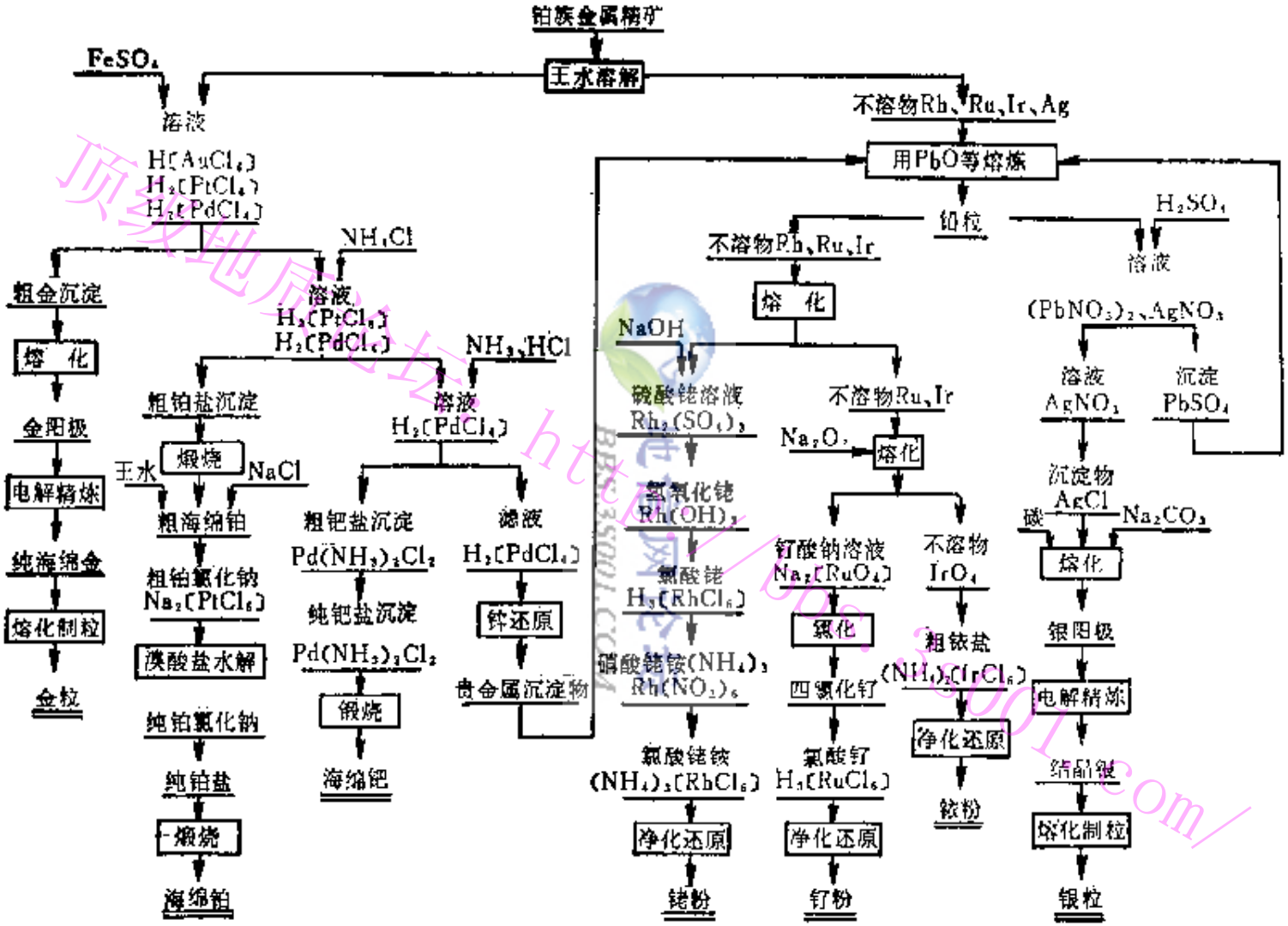


图 4-19 铂族金属精矿处理流程

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

钯法沉淀钯。得到的粗金熔铸成阳极板，电解得纯金。粗氯铂酸铵以溴酸盐水解法制得纯铂盐，经煅烧得海绵铂。钯用二氯二氨络亚钯法反复处理制得纯钯铵盐，经还原得纯海绵钯。过程中的废液用锌粉还原以回收其中微量的贵金属。

将含铑、钌、铱、锇的不溶残渣、金电解阳极泥以及铂和钯精炼的废料一起熔炼成铅锭，用灰吹法富集，所得铅粒用稀硝酸溶解，使铅和银呈硝酸盐形态进入溶液而与铑铱精矿分离。硝酸银电解精炼可获品位达 99.98%的纯银。

铑铱精矿于 500℃ 下用硫酸氢钠处理时，铑溶于熔体而与不溶解的钌铱进行分离。熔体溶解后，用三氯法从溶液中分离铑得三氯亚硝酰铑，再用 HCl 进一步反复处理直至全部的铑转化为三氯三氯络铑沉淀，然后洗涤干燥灼烧成海绵铑，最后在氢气存在的条件下煅烧得纯度为 99.9%的铑粉。

留下的铱钌精矿，混以粒状 Na_2O_2 加热至大约 500℃，使钌成为水溶钌盐，而铱生成可溶于王水的氯化铱，随后用浸出法使钌溶解分离。将所得钌酸盐溶于蒸馏器内，通入氯气使其变为氯化钌。将溶液加硝酸煮沸以除去微量锇后，再加氯化铵使之生成氯酸钌结晶，经干燥煅烧成钌黑，用氢气还原成钌粉。含铱的沉淀物用王水浸出法处理。所得溶液用硝酸和氯化铵处理形成 $[(NH_4)_2IrCl_6]$ 沉淀，此沉淀溶于稀硫化氨溶液，进一步用硝酸和氯化铵处理，使铱呈铱盐分离，铱盐经煅烧还原得 99.9% 的纯铱粉。

该公司采用此流程生产铂族金属的回收率估计可达 99% 以上。

第五节　氯盐浸出

氯盐浸出是用含有氯盐的酸性溶液浸出矿石或精矿。氯盐在浸出过程中的作用有两种不同的情况，一是作为添加剂在浸出时不与矿石直接发生反应，只是增加盐酸溶液中氯离子浓度，提高被提取金属在溶液中的溶解度，常用的氯盐有 $NaCl$、$CaCl_2$、$MgCl_2$

等；二是作为氧化剂，浸出时与矿石发生反应将其中被提取的金属溶解，如 $FeCl_3$、$CuCl_2$ 等。本节主要是讨论后一种作用。

一、三氯化铁浸出

三价铁离子是一种有效的氧化剂，在适宜的温度和适当的浓度下，可将悬浮的硫化物氧化，使硫氧化为元素硫。从原理上讲，所有的三价铁盐均可使用，但实际上仅有氯化物和硫酸盐较为合适。研究证明，三氯化铁在高铁化合物中是更好的氧化剂。三氯化铁浸出过程具有如下优点：（1）氯化铁在水溶液中溶解度较大，稳定性高，不易生成黄钾铁钒之类的不溶络合物；（2）有适当的氧化电位，能使金属硫化物中的硫以元素硫形态析出，消除了 SO_2 烟气对大气的污染；（3）浸出具有一定的选择性；（4）能在常压下进行浸出作业；（5）用电解法或氯气氧化等方法可以使三氯化铁再生。但三氯化铁浸出法也有缺点，即在浸出液中铁量很大给浸出液分离净化带来一定的困难，而且三氯化铁是强氧化剂，腐蚀性较强。

地信网论坛

金属硫化物与三价铁盐的理想浸出反应为

$$MeS + 2\ Fe^{3+} = Me^{2+} + 2\ Fe^{2+} + S^0 \qquad (4\text{-}28)$$

三价铁盐浸出金属硫化物的反应热力学已如前述。各种硫化物按反应(4-4)析出元素硫的标准电位 E^0 如下：

MeS	FeS	Ni_3S_2	NiS	CoS	ZnS	CdS	$CuFeS_2$	FeS_2	Cu_2S	CuS
E^0(伏)	0.06	0.097	0.145	0.22	0.264	0.326	0.41	0.42	0.56	0.59

但根据三氯化铁浸出各种金属硫化矿的试验结果，各种金属硫化矿的溶解情况按照由难到易的顺序排列如下：

辉钼矿→黄铁矿→黄铜矿→镍黄铁矿→辉钴矿
→闪锌矿→方铅矿→辉铜矿→磁黄铁矿

可见，这种排列顺序与按氧化反应标准电极电位的排列顺序稍有不同，这可能是与浸出过程中硫化物的溶解速度不同或硫化物的热力学数据不准确有关。

Fe^{3+} 在浸出硫化物时的反应还可能有：

$$MeS + 8\ Fe^{3+} + 4\ H_2O = Me^{2+} + 8\ Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8\ H^+ \qquad (4\text{-}29)$$

反应(4-28)和(4-29)表明硫的反应产物是元素硫或硫酸根。但浸出实践表明，硫化物中的硫主要被氧化成元素硫，而氧化成硫酸根形态的硫很少。如用三氯化铁浸出 CuS 时，只有 4% 的硫被氧化成 SO_4^{2-}，大部分是以元素硫析出。浸出黄铜矿时，仅 2.7～3.3%的硫被氧化为 SO_4^{2-}。而从电位 -pH 图看，反应产物却是 HSO_4^- 或 SO_4^{2-} 为主，这也说明简化了的 $MeS-H_2O$ 系电位 -pH 图有些与实际不符。

以下分别介绍此法若干应用实例：

1．铋精矿的三氯化铁浸出[18]

我国某厂在选矿过程中产出一种高砷(15～24%)和高锡(3～4%)的铋精矿。精矿含铋 8～15%，大部分(约 78%)呈自然铋形态存在，尚有少量硫化铋(约 4.5%)和氧化铋(约 17%)。若将这种精矿直接进行沉淀熔炼，由于砷和锡的含量较高，会产出含砷高的铋-锡合金，给精炼带来很大困难。用三氯化铁浸出法处理这种精矿，可使铋与锡、砷分离，依图 4-20 所列工艺流程生产纯铋。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

铋精矿用盐酸-三氯化铁溶液浸出时，金属铋、氧化铋及硫化铋中的铋均以氯化物形态进入溶液。浸出反应为：

$$Bi + 3\,FeCl_3 = BiCl_3 + 3\,FeCl_2 \qquad (4-30)$$

$$Bi_2S_3 + 6\,FeCl_3 = 2\,BiCl_3 + 6\,FeCl_2 + S \qquad (4-31)$$

$$Bi_2O_3 + 6\,HCl = 2\,BiCl_3 + 3\,H_2O \qquad (4-32)$$

当采用含 Fe^{3+} 25～30 克/升、HCl 20 克/升的氯化物溶液作为浸出剂，在液固比为 4 的条件下，常温搅拌浸出四小时，可以使浸出残渣中的含铋量降低至 0.5～1.0%，铋精矿所含的砷、锡，则基本上不被浸出而留在残渣中。为了防止浸出液中残存的 Fe^{3+} 发生水解和影响随后的电积过程，需要用铋精矿将浸出液还原，使 Fe^{3+} 变为 Fe^{2+}。还原后的溶液成分(克/升)为：Bi 35～36、Fe^{2+}～28、Fe^{3+} 0.2～0.3、Cl^- 230、HCl～12。

浸出过程加入的盐酸，除与 Bi_2O_3 作用外，主要是为了保持溶液有一定的酸度，防止 $BiCl_3$ 水解形成 $BiOCl_3$ 沉淀。

该厂采用隔膜电积法从还原后的溶液中提取铋，并同时再生回收三氯化铁。电积是在用硬聚氯乙烯塑料板焊制并外用红砖加固的电解槽内进行的。每一电解槽装有 8 块石墨阴极板及 9 块石墨阳极板。阴极板装在聚氯乙烯树脂隔膜套内，保持阴极液面高于阳极液面 10～20 毫米。电积过程的主要技术条件为：槽电压 2 伏特，电流密度 100～150 安培/米^2，电解液温度 55～60°C，极间距 40 毫米。

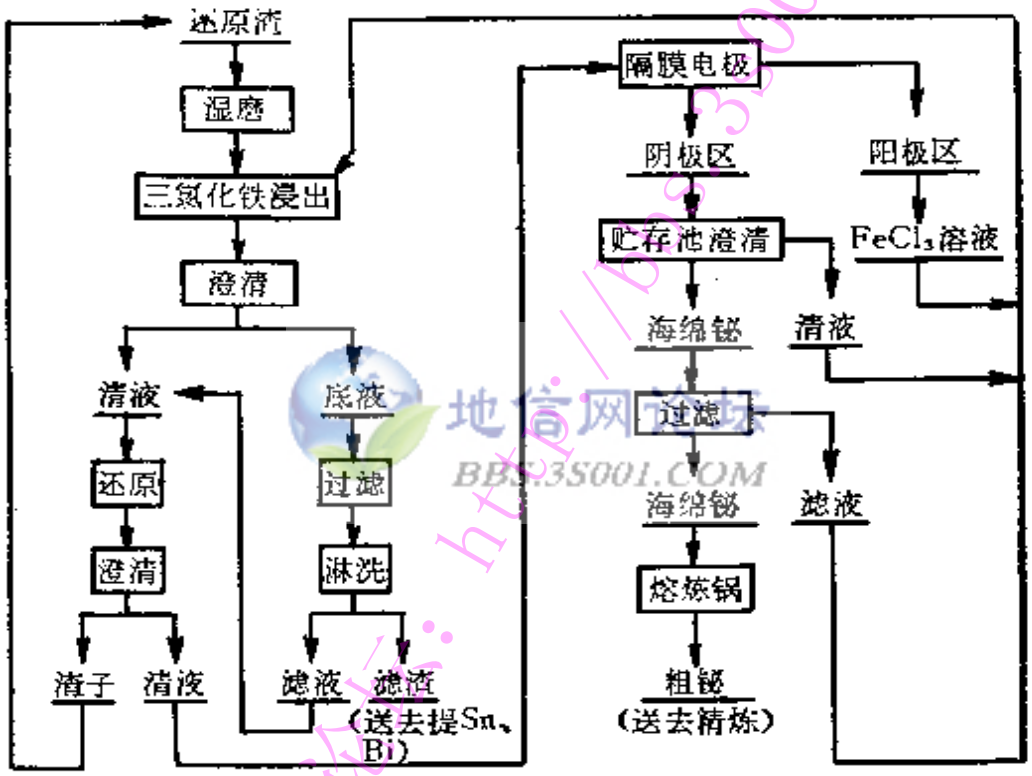


图 4-20 某厂三氯化铁浸出法处理铋精矿工艺流程

2．黄铜矿的三氯化铁直接浸出

用火冶法从黄铜矿提取铜往往产生大量 SO_2 烟气，污染空气、危害农田，而用三氯化铁等氯盐直接浸出法，则可避免产生这些缺点。因此，近年来国内外开展了黄铜矿及其它硫化矿三氯化铁直接浸出法的研究。

黄铜矿由于具有面心四面体晶格的结构，是铜矿物中最稳定的。三氯化铁是一种强氧化剂，因而是浸出黄铜矿的较好溶剂。三氯化铁直接浸出黄铜矿的反应为：

$$CuFeS_2 + 4\ FeCl_3 = CuCl_2 + 5\ FeCl_2 + 2\ S^0 \qquad (4\text{-}33)$$

$$CuFeS_2 + 3\ FeCl_3 = CuCl + 4\ FeCl_2 + 2\ S^0 \qquad (4\text{-}34)$$

前已指出，反应(4-33)是一级反应特征，其活化能为 12.34 千卡/克分子，反应是在动力学区域内进行。影响反应速度的因素主要有温度、精矿粒度、$FeCl_3/CuFeS_2$ 的重量比、搅拌速度及浸出液的酸度等。美国矿业局在前述研究的基础上提出了如图 4-21 所示的试验流程。这一流程从浸出液提取铜采用置换-火精炼法，从浸出渣中提取元素硫采用溶剂提取。试验表明提硫用全氯乙烯较好。浸出渣干燥后加入 500 毫升全氯乙烯，将矿浆加热到沸点，然后过滤，滤液冷却到室温，硫呈粗结晶析出。残渣中的金、银用氰化法回收。用盐酸电解法产生氯气使三氯化铁再生返回浸出。

近来美国矿业局又对图 4-21 所示试验流程作了某些改进[193]。从浸出液提铜采用直接电积法得铜粉。用石棉作为电解槽

地信网论坛 BBS.3S001.COM

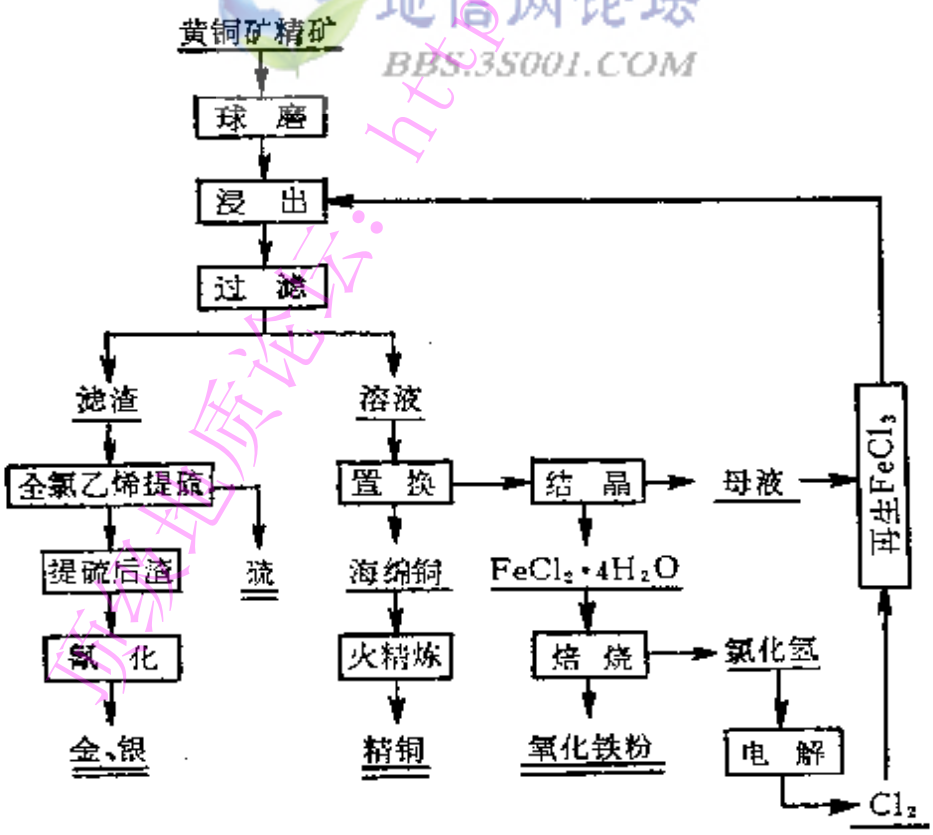


图 4-21 三氯化铁浸出黄铜矿提取铜、硫、铁的试验流程

内隔膜材料，石墨作阳极，阴极为铜或钛板。从浸出渣中提取元素硫采用了$(NH_4)_2S$作为溶剂。用空气或氧气氧化法再生三氯化铁，并使多余的铁以氢氧化铁沉淀。

有关黄铜矿三氯化铁浸出法的半工业试验流程尚有下述几种：

(1) 杜瓦尔公司的三氯化铁浸出法[20] 美国杜瓦尔公司采用的流程如图4-22所示。该流程将氧化段出来的$CuCl_2$、NaCl、及$FeCl_2$溶液用黄铜矿精矿进行一段还原。一段还原是在密闭容器中进行，在107℃下硫化铜精矿使$CuCl_2$还原为CuCl。固液分离后，将溶液用海绵铜进行二段还原，于107℃下使剩余的$CuCl_2$还原为CuCl。还原后的溶液含CuCl、$FeCl_2$和NaCl进入热交换器，使溶液温度保持55℃，并通过过滤器除去固体悬浮物。如果硫酸钙积累，可在溶解过程中控制结晶除去。过滤出来的电解液进入隔膜电解槽进行电解，在阴极上析出金属铜，在阳极上再生$CuCl_2$。电解废液含$FeCl_2$、NaCl及再生的$CuCl_2$进入再生段，反应温度保持107℃，通入压力为2.81公斤/厘米^{2}的空气或氧，使$FeCl_2$氧化为$FeCl_3$。$CuCl_2$起催化剂作用。系统中过量的铁、硫酸盐及其它杂质同时沉淀除去。

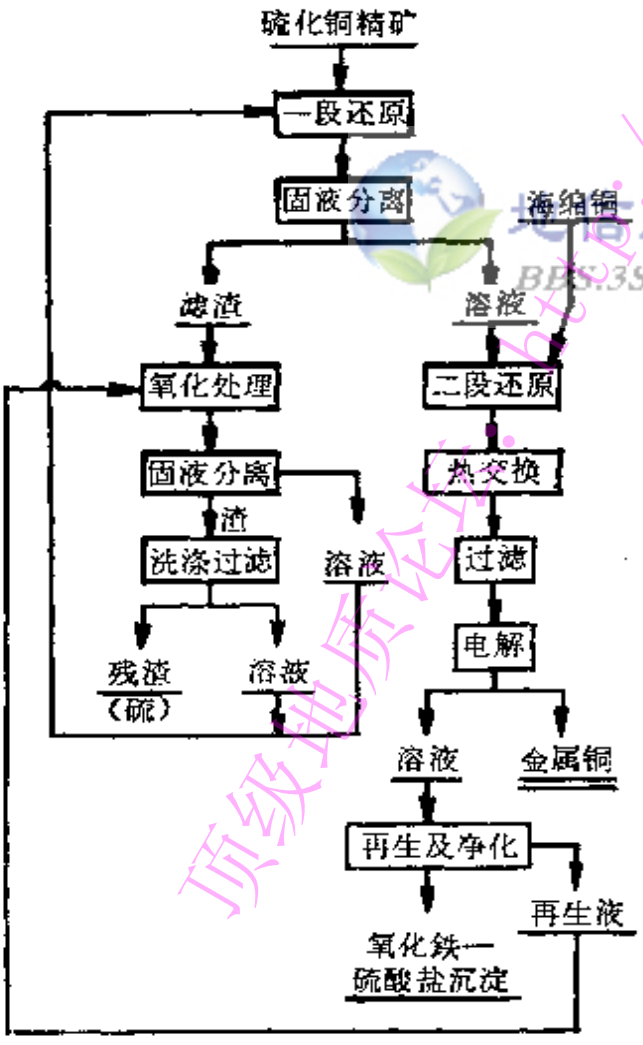


图 4-22 杜瓦尔法流程图

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

再生后的溶液含 $FeCl_3$、$CuCl_2$ 及 NaCl，返回氧化段，将由还原段分离出来的未反应完全的精矿氧化。氧化是在密闭容器中进行，$FeCl_3$ 及 $CuCl_2$ 与固体物料在 140°C、压力为 2.81 公斤/厘米^{2}的条件下进行反应，使铜完全溶解。氧化段残渣经洗涤过滤后，用适当的方法回收硫及贵金属，溶液含 $CuCl_2$、$FeCl_2$ 及 NaCl 则返回到还原段。

值得指出的是氯化钠在该流程中起着较为重要的作用：1)提高 CuCl 的溶解度；2)抑制还原段中使铜从溶液中降低的二次反应；3)增大铜在氧化阶段的溶解度；4)抑制硫氧化为硫酸盐的反应；5)当溶液从还原段进入提取铜阶段时，防止 CuCl 被空气氧化；6)有利于提高电积铜的质量。

(2) 科明科公司的三氯化铁浸出法[20] 图 4-23 所示为加拿大科明科公司的三氯化铁浸出法半工业试验流程。此法可处理黄铜矿、斑铜矿、铜蓝、辉铜矿及其混合矿，也可用于处理其它含铜、铁、硫的物料。

地信网论坛

该法分六步进行：1)用含 50～200 克/升 Fe 的 $FeCl_3$ 溶液于 95～100°C 下进行常压浸出；2)固体浸出渣与氯化物溶液的固液分离；3)往浸出液中加海绵铜将 $CuCl_2$ 还原为 CuCl；4)冷却结晶析出 CuCl，并将溶液与结晶分离，再结晶除去 Fe、Ca、Mg 等；5)常压下于 300～500°C下用氢处理 CuCl，产出纯铜产品和 HCl 气体；6)将第四步分离出来的 $FeCl_2$ 溶液用 HCl 处理，并用氧或空气于 150～165°C 及压力为 7.7～10.5 公斤/厘米^2 的条件下氧化处理 30～60 分钟，所得 $FeCl_3$ 溶液返回浸出矿石，氧化时产出易过滤的 Fe_2O_3，可以进一步还原为金属铁。

(3) 塞梅特法[21,22] 此法系先用三氯化铁溶液预浸黄铜矿，然后再用电化学法溶解硫化物，此时金属进入溶液，硫则以元素硫形态析出。图 4-24 为塞梅特法工艺流程。该法开始在日处理 540 公斤铜精矿的试验工厂中作试验，目前正在日处理 50 吨精矿的小型工厂中进行验证。

该法处理的铜精矿细磨至 95%—200 目，浸出剂为流程中再

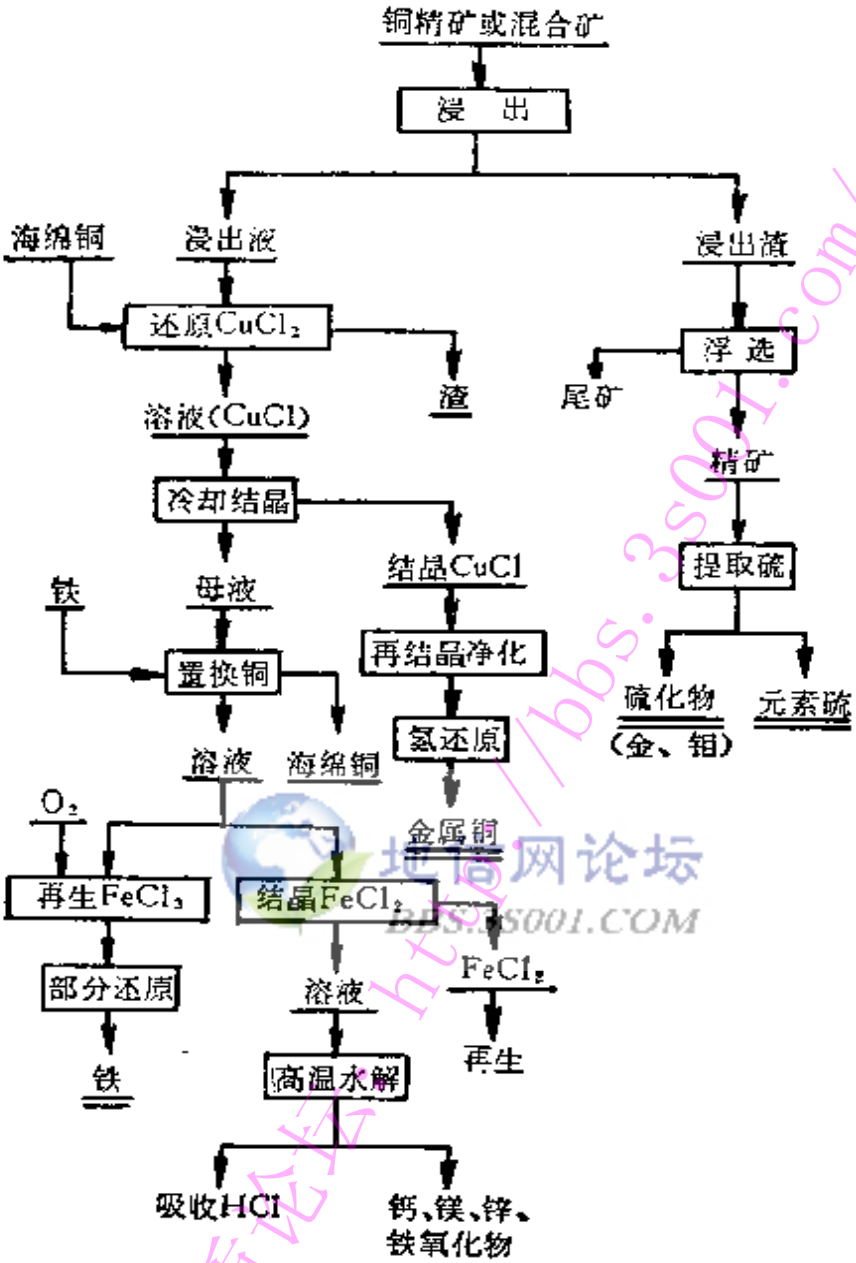


图 4-23　科明科法流程图

生的三氯化铁溶液。采用两段逆流浸出，过程温度为 75～80℃。将经过二次浸出的底流矿浆加入电解槽的阳极室内。电解槽用人造纤维的渗透膜隔开，阳极为涂有导电性氧化物的金属钛。阳极室内的化学反应为：

$$CuFeS_2 + 3\,HCl - 3\,e \rightarrow CuCl + FeCl_2 + 2\,S^0 + 3\,H^+ \quad (4\text{-}35)$$

阳极室排出的矿浆送至末级浸出，其排料再返回处理。

在整个电解作业中，阳极液的 pH 值保持在 4.0 以下，温度

保持在 50 °C以上，电解槽产生的热量增进了阳极矿浆中的固体的溶解。

铜是在电溶解槽的阴极室内借电积作用由浸出液和阳极液中提取。阴极采用圆形铜棒，与阳极室的阳极平行地等距离放置。阴、阳极面积比大约为 1:1。在高电流密度下，铜以粉状析出，呈矿泥形态送至电解精炼。电溶解槽中阴极上的化学反应为：

$$3\,CuCl + 3\,e \rightarrow 3\,Cu^0 + 3\,Cl^- \qquad (4\text{-}36)$$

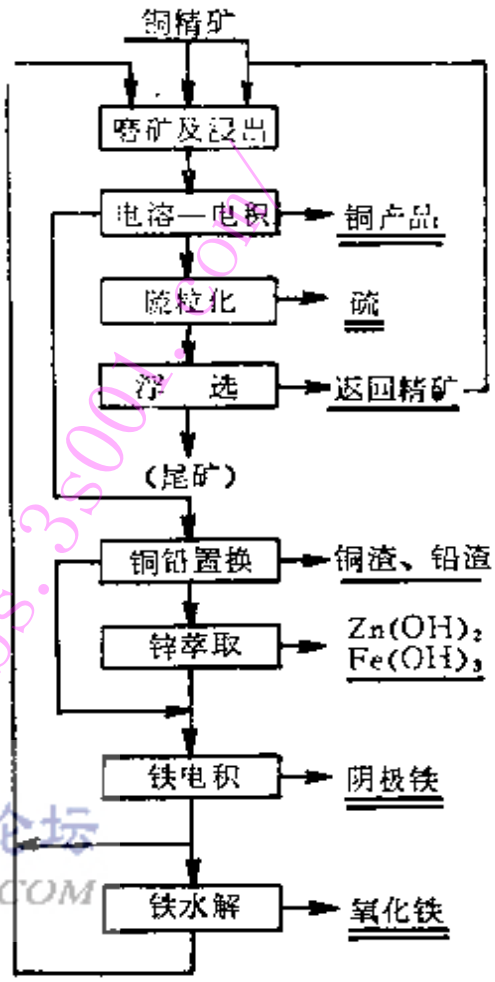


图 4-24　塞梅特法流程图

来自第一级浸出作业的水力旋流器溢流经过浓密机处理后获得提取铜的阴极电解液原液。浓密机底流中细粒元素硫含量较高，将浓密后的固体过滤洗涤后，即可作为提硫的原料。提硫可在高压釜中加热至 135°C，处理 2 小时，然后冷却至 120°C 使硫形成球粒并固化可用筛分选出。筛上为元素硫，纯度 96%；筛下物送去浮选，产出含铜为 17%以上的精矿。

废电解液中除含有铁的氯化物外尚有一些可溶性的金属氯化物，如残余的铜和铅以及镉、砷、锑、锌等的氯化物。为了用电解法回收铁，必须将上述杂质除去。采用两步沉淀净化法时，先利用金属铁(碎铁或铁粉)将残余的铜、铅和铋沉淀，继而加入锌粉除去残余的铜、铅、铋、锑、砷和汞。铁电解允许在可溶锌浓度为 2 克/升的情况下进行。除锌的问题取决于铜精矿的含锌量，当溶液中的锌超过允许含量时，可利用叔胺萃取剂进行萃取分离。

所得净化后的 $FeCl_2$ 溶液送去进行电解，其目的是回收铁并使氯化亚铁再生为三氯化铁。槽内的化学反应如下：

铁电解槽的阴极上为

$$3\ FeCl_2 + 6\ e \rightarrow 3\ Fe^0 + 6\ Cl^- \qquad (4\text{-}37)$$

阳极上为

$$6\ FeCl_2 + 6\ Cl^- \rightarrow 6\ FeCl_3 \qquad (4\text{-}38)$$

再生的三氯化铁返回浸出。由于阳极和阴极效率不平衡，加上外加入铁粉置换铜，多余的铁则采用水解法除去。

铜在整个流程中的总回收率超过 98%。

塞梅特法的优点是：三氯化铁可再生，并且产出了铁片；铜电积的电能消耗约为硫酸铜电积的一半。其主要缺点为浸出后的电溶解看来是不必要的，特别是整个过程的浸出率不高仅 80% 左右，其余 20% 得靠选矿回收。另外，铜粉还需进一步精炼。

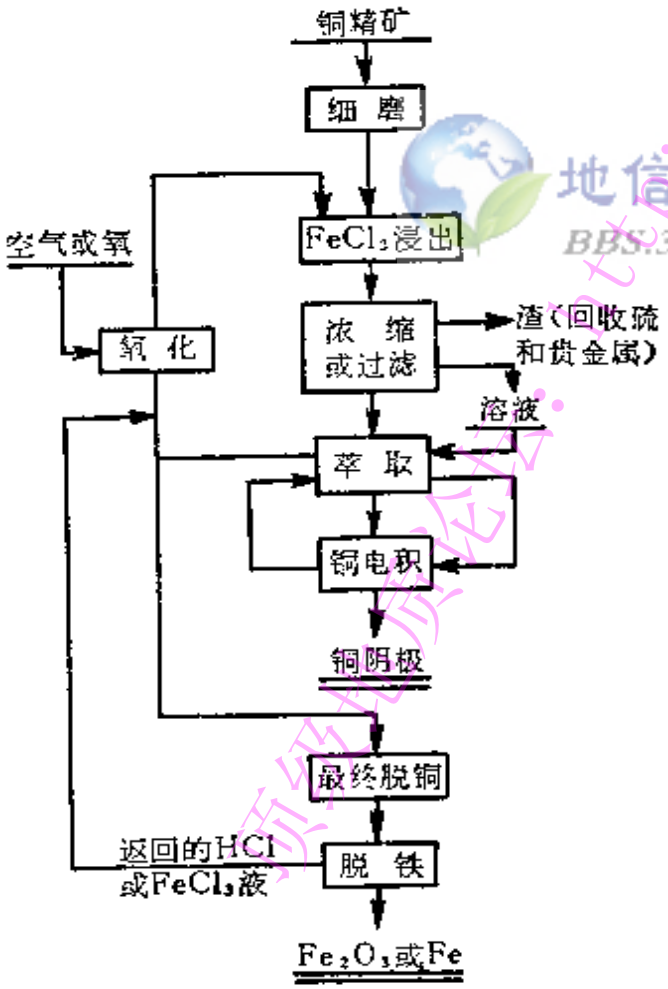


图 4-25 浸出-萃取-电积流程图

塞梅特法目前还处于半工业试验阶段，除黄铜矿外，还可用来处理镍铜精矿、低品位氧化铜矿与硫化铜混合精矿以及难选的含银、汞矿物的矿石等。

(4) 浸出-萃取-电积流程[223] 国外一冶金研究所在试验工厂规模下研究了用三氯化铁浸出，并用 LIX-64 萃取回收铜，然后从硫酸盐反萃液中电积得阴极铜的方法。流程

如图 4-25 所示。

试验室及半工业性试验指出，为了使铜浸出率高于 95%，需要将精矿细磨至 95%－400 目。浸出时变成SO_4^{2-}的硫不大于5%。

LIX-64 N 萃取剂属于螯合萃取剂(国内试验研究用的 N 510 是一种类似于它的萃取剂，学名为 2-羟基-5-仲辛基二甲苯酮肟（分子量为 324），其特点是对铜的萃取具有高度的选择性。LIX-64 N 在国外已应用于从硫酸铜稀溶液中萃取铜，但从三氯化铁浸出硫化铜矿的浸出液中萃取铜还处于研究之中。由于氯离子的络合效应，用 LIX-64 N 从氯化物溶液中萃取铜的容量比从硫酸盐介质中低。故在萃余液中要保持适当高的铜含量，这意味着，从开路废液中脱铜必须在除铁之前采用铁及锌的置换法。如果开路废液首先使亚铁氧化成三氯化铁，则在萃取过程中所再生的过量 HCl 就会被消耗掉，余下来的铜在第二次萃取时回收。脱铁的两个方法如同杜瓦尔法及塞梅特法的一样，电积法可能经济效果较好。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

二、二氯化铜浸出

类似于 Fe^{3+}离子，二价铜离子在 100°C左右也是浸出硫化矿的一种有效氧化剂。二氯化铜浸出除具有湿法过程的特点外，还能克服三氯化铁浸出过程中带进大量铁，使提铜困难及流程复杂的缺点。因此，国内外除对三氯化铁浸出法进行较多的研究外，同时也对二氯化铜浸出法进行了研究。

用二氯化铜溶液浸出硫化铜精矿的主要反应如下：

$$FeS_2 + 2\,CuCl_2 \rightarrow FeCl_2 + 2\,CuCl + 2\,S^0 \qquad (4\text{-}39)$$

$$CuFeS_2 + 3\,CuCl_2 \rightarrow FeCl_2 + 4\,CuCl + 2\,S^0 \qquad (4\text{-}40)$$

$$PbS + 3\,CuCl_2 \rightarrow PbCl_2 + 2\,CuCl + S^0 \qquad (4\text{-}41)$$

$$ZnS + 2\,CuCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + 2\,CuCl + S^0 \qquad (4\text{-}42)$$

$$Cu_2S + 2CuCl_2 \rightarrow 4\,CuCl + S^0 \qquad (4\text{-}43)$$

根据热力学计算和试验表明，上列反应均容易进行，25°C下的标准等压位变化分别为：

$$\Delta Z^0_{(4\text{-}39)} = -5.62 \text{ 千卡/克分子}$$

$$\Delta Z^0_{(4-40)} = -12.37 \text{ 千卡/克分子}$$
$$\Delta Z^0_{(4-41)} = -15.35 \text{ 千卡/克分子}$$
$$\Delta Z^0_{(4-42)} = -19.144 \text{ 千卡/克分子}$$
$$\Delta Z^0_{(4-43)} = -39.86 \text{ 千卡/克分子}$$

并由此可以得出各种矿物浸出时按照由难到易的顺序排列如下：

黄铁矿→黄铜矿→方铅矿→闪锌矿→辉铜矿

国内某厂对一种含铜、铅、锌的复合多金属硫化矿采用二氯化铜浸出法进行试验的工艺流程如图 4-26 所示[23]。

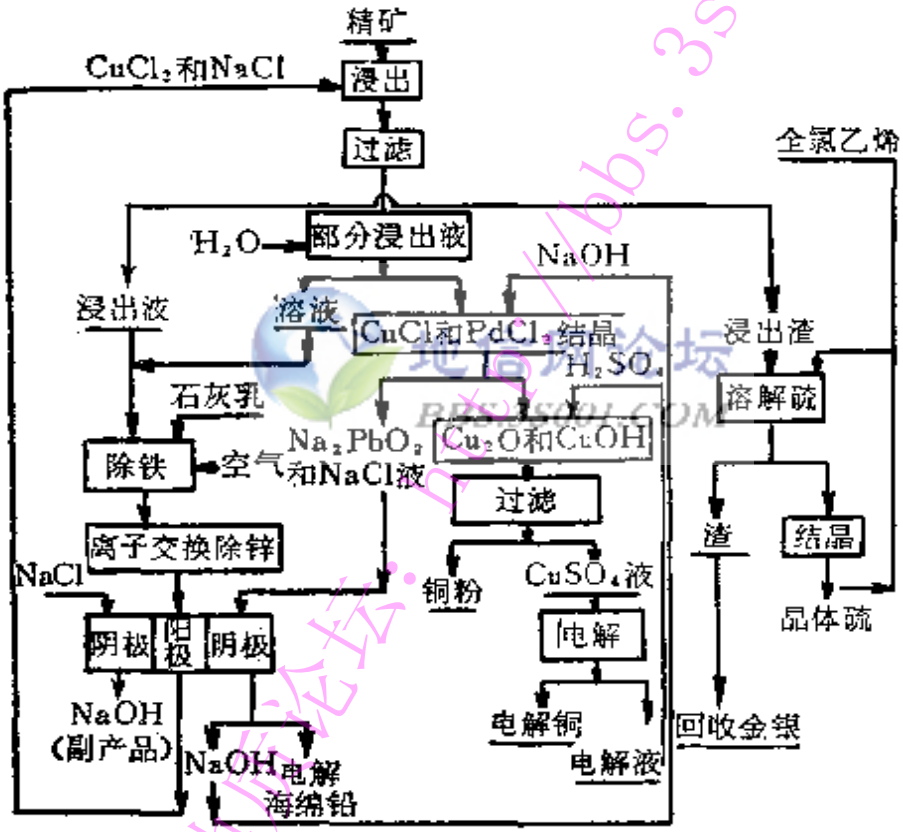


图 4-26　二氯化铜浸出流程图

试验原料的主要成分如下：

组分	Cu	Pb	Zn	Fe	S	MgO	CaO	Au	Ag
含量(%)	9.54	11.26	2.2	27.85	33.61	0.1	0.3	约 8 克/吨	约100克/吨

二氯化铜浸出过程中产生的 $PbCl_2$ 与 CuCl 是难溶于水的化合物，为了提高浸出率，必须提高氯离子浓度。试验表明：添加

NaCl 可以起着络合剂及增溶剂作用，有助于 $PbCl_2$ 和 CuCl 在溶液中以络合阴离子 $PbCl_4^{2-}$ 和 $CuCl_2^-$ 存在，增加溶解度，提高了浸出率。而且，加入 NaCl 还能在常压下提高浸出液的沸点。在不加 NaCl 的情况下，浸出液的沸点为 100°C 左右，当 NaCl 在浸出液中达到饱和浓度时，其沸点达 110～112°C，从而促进了 $CuCl_2$ 的浸出反应。

因此，加入 NaCl 对铜精矿的浸出具有显著的促进作用。如当铜精矿 100 克，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 用量 200 克，水 250 毫升，温度 111.5°C，浸出时间 2.5 小时，添加 NaCl 140 克进行浸出试验时，得到 95.01%的浸出率。

浸出时所得综合性技术经济指标为：

铜精矿量(克)	1000
精矿含铜(%)	9.54
浸出剂成分(克/升)	
Cu^{2+}	136.21
Cl^-	449.86
Na^+	137.5
Fe^{3+}	17.16
浸出剂与精矿的重量比	精矿:$CuCl_2 \cdot 2H_2O$:NaCl=1:2.2:1.4
浸出液固比	液:固=4（体积）:1（重量）
浸出温度	加热至沸点 110°C
浸出时间	2.5～3.0 小时
渣率	53～54%
浸出渣主要金属残留量	
Cu	0.4～0.72%
Pb	0.16～0.20%
Zn	0.03～0.034%
Fe	28.35～32%
主要金属浸出率(%)	
Cu	96～97.9
Pb	99～99.4

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

Zn	98～99
Fe	38～44

浸出矿浆趁热过滤，渣一般用 10～15% 的 NaCl 水溶液四次逆流洗涤，以保证渣中不留 CuCl 和 $PbCl_2$。浸出液冷却后，将有部分过饱和的 CuCl 和 $PbCl_2$ 结晶出来，这部分 CuCl 和 $PbCl_2$ 将作为提取铜和铅的原料。试验表明，结晶中所含的铜只占从矿石中提取铜的 35～40%，其余 60～65% 的铜则需从浸出液提取。在有大量 Cl^- 离子的浸出液中，铜和铅是以络离子存在，它们的"络合度"是配位体(Cl^-)浓度的函数；当 Cl^- 浓度降低时即发生离解反应，生成 CuCl 和 $PbCl_2$ 沉淀。因此，可将部分浸出液适当稀释，便可得到 CuCl和 $PbCl_2$ 的白色混合结晶。

CuCl 和 $PbCl_2$ 的混合结晶用苛性钠溶液处理，可将铜铅分离。此时，铜成 Cu_2O 和 CuOH 沉淀，铅形成 $Pb(OH)_2$ 溶于过量的 NaOH 中而形成铅酸钠溶液。

Cu_2O 和 CuOH 沉淀进行酸化处理，可产生铜粉和 $CuSO_4$ 溶液。硫酸铜溶液含铜 58.34～74.5 克/升，Cl^- 0.04～0.062 克/升，H_2SO_4 2～4 克/升。此溶液在电流密度 218～298 安/米^2、温度 51～60℃、槽电压1.8～2.0 伏的条件下进行电解时，电流效率为 99～99.4%，电铜品位为 99.991%Cu。

硫在浸出时进入渣中，经洗涤后用全氯乙烯溶解回收。渣中的硫经加热溶解并热过滤后再冷却，则可在全氯乙烯溶液中析出高纯晶体硫。

在浸出过程中约有 45%的铁和 99% 左右的锌被浸出，污染了氯化铜浸出剂，同时在返回的浸出液中还有部分铜呈氯化亚铜(CuCl)形态存在。因此，浸出剂的再生包括了净化除铁、除锌和氯化亚铜完全氧化成氯化铜等过程。

采用空气氧化法除铁时，由于浸出液中有大量 $CuCl_2$ 存在因而可以促进铁的氧化，生成针铁矿型的铁渣，结晶颗粒较大具有较好的沉降过滤性能。除铁的 pH 为 2.5～3.4，用铁渣洗液制取的 $Cu(OH)_2$ 来调整，若不够则加部分石灰乳。除铁后浸出液含

Fe 0.56～1.86 克/升。该厂采用 717#离子交换树脂除锌。除锌作业只在稀释以便结晶出 CuCl 和 $PbCl_2$ 后的浸出液中进行。除锌前浸出液含锌 3.89 克/升，经离子交换后浸出剂含锌 0.158 克/升，除锌率达 95.5%。

将经过除铁、锌后的浸出液装入电解槽的阳极室，阴极室装入苛化过程得到的 $NaPbO_2$ 和 NaCl 混合液，以及浸出剂再生过程产生的部分 $PbCl_2$ 结晶经溶解于 NaOH 所得的 Na_2PbO_2 和 NaCl 混合液。以不锈钢板作阴极，石墨作为阳极进行电解时，在阴极上得到海绵铅，并在阴极室内有 NaOH 生成；在阳极室则将 CuCl 氧化为 $CuCl_2$。阴阳极室温度为 45～50°C，电流密度 500～516 安/米^2，槽电压 3.5～4.0 伏，电流效率为阴极 98.3%、阳极 98.5～99%。

国外某公司提出用 $CuCl_2$ + NaCl 溶液浸出从硫化矿中提铜的方法，浸出后电解可产出纯度为 99.9%以上的铜粉[20]。如以含 Cu 5%，1200 克/吨 Ag 以及 Fe、Pb、Zn、Ti、Mn 的铜矿作原料，（矿石中铜以碳酸盐、硫化物和一价及二价铜的氧化物存在），将 2.5 吨矿粉放入 6.9 米^3 的浸出槽中进行逆流浸出作业，浸出剂为 1.9 米^3，其中含 $CuCl_2$ 11.35 公斤，用氯化钠饱和。在温度为 55°C下搅拌 4 小时（135°C时浸出为 1 小时）。浸出液含 CuCl 和 AgCl 及其它的金属络合物。固液分离后，往溶液中加金属铜沉淀回收银。继而将含铜溶液分成两半，加入隔膜电解槽的阳极室和阴极室。采用碳电极。电解时的溶液流速 100 升/小时，温度 19°C，槽电压 1.63 伏，阴极电流密度 111 安/米^2。用非洲蓝石棉作离子膜，效果较好，24 小时能从阴极室析出 9 公斤铜，产出铜的纯度为 99.9% Cu。

第六节　氯气浸出

氯气是一种重要的氯化剂。在酸性水溶液中通入氯气，使金属氯化溶出的过程称为氯气浸出。

氯气浸出目前主要应用于从含贵金属的原料（如各种金属电

解精炼阳极泥、含金精矿等）中提取贵金属；此外，国外以海水作介质用氯气浸出处理含镍褐铁矿的试验工作，也取得一定的进展。

一、硫化镍电解阳极泥的氯气浸出

目前国内外处理含铂铜镍硫化矿多用硫化镍电解代替粗镍电解。硫化镍电解的特点是，阳极泥产率高达80%，其中含硫量高达90～97%，所以富集的铂族金属量相对降低。我国某厂硫化镍直接电解所得阳极泥成分约为Pt 60～70克/吨、Pd 25～35克/吨、Au 50～70克/吨、Ni 1.1～1.9%、Cu 1.4～1.8%、Fe 1%、S 90%、SiO_2 0.7%。由于贵金属品位低，采用通常的富集方法不能得到含铂族金属50%以上的精矿，经过试验选用了如图4-27所示的生产工艺流程。该流程包括：分级洗涤，热滤脱硫，二次电解，氯气浸出，直接浓缩，分离铂、钯、金并精炼得纯金属。此流程的主要优点是：(1) 直接回收率高，所得回收率(%)为Pt 88、Pd 92、Au 92，冶炼总回收率均在97%以上；(2) 试剂消耗少；(3) 生产成本低；(4) 综合回收程度高；(5) 设备较简单而易于投产。

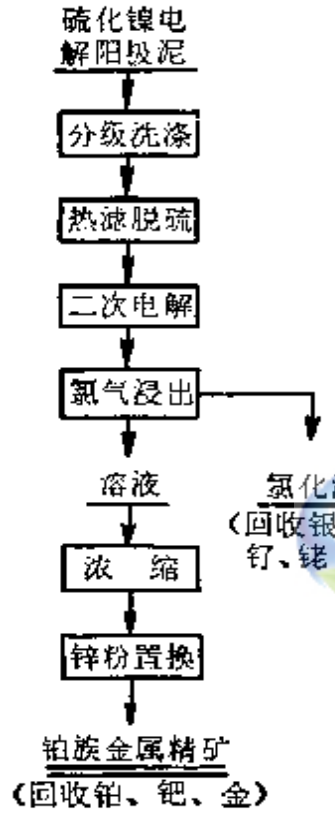


图 4-27　硫化镍电解阳极泥提取铂族金属原则流程

如前所述，氯气是一种强氧化剂，其氧化-还原电位均高于除金以外的其它贵金属。贵金属的氧化-还原电位如下：

电极	Au/Au^{+}	Au/Au^{3+}	Pt/Pt^{4+}	Ir/Ir^{3+}
电位(伏)	+1.58	+1.42	+1.2	+1.15
电极	Pd/Pd^{2+}	Ag/Ag^{+}	Ru/Ru^{2+}	Rh/Rh^{3+}
电位(伏)	+0.98	+0.759	+0.49	+0.8

此外，由于氯在水溶液中会水解生成盐酸和次氯酸，盐酸可以使已氯化的贵金属呈氯络酸状态溶解，而次氯酸具有比氯更正的氧化-还原电位，它能使包括金在内的所有贵金属氯化。

因此，在水溶液中通氯气氯化贵金属是完全可能的，而且溶解的铂族金属元素由于原子结构中 d 电子层未被充满而具有较强的络合能力，在溶液中可以形成稳定的络合阴离子如 $PtCl_6^{2-}$、$PdCl_6^{2-}$等。

贵金属在氯气浸出过程中的反应如下：

$$Pt + 2\,Cl_2 + 2\,HCl(2\,NaCl) = H_2PtCl_6(Na_2PtCl_6) \qquad (4\text{-}44)$$

$$Pd + 2\,Cl_2 + 2\,HCl(2\,NaCl) = H_2PtCl_6(Na_2PtCl_6) \qquad (4\text{-}45)$$

$$2\,Au + 3\,Cl_2 + 2\,HCl(2\,NaCl) = 2\,HAuCl_4(2\,NaAuCl_4) \qquad (4\text{-}46)$$

$$2\,Ag + Cl_2 = AgCl \qquad (4\text{-}47)$$

反应生成的 $AgCl$ 在浓盐酸和碱金属氯化物溶液中，由于形成 $AgCl_3^{2-}$络合离子而有明显的溶解现象。

部分贱金属及硫在氯气浸出过程中的反应为

$$Cu_2S + 5\,Cl_2 + 4\,H_2O = CuSO_4 + CuCl_2 + 8\,HCl \qquad (4\text{-}48)$$

$$CuFeS_2 + 8\tfrac{1}{2}\,Cl_2 + 8\,H_2O = CuSO_4 + FeCl_3 + H_2SO_4 + 14\,HCl \qquad (4\text{-}49)$$

$$Cu_2S + 4\,FeCl_3 = 2\,CuCl_2 + 4\,FeCl_2 + S^0 \qquad (4\text{-}50)$$

$$S^0 + 4\,H_2O + 3\,Cl_2 = 6\,HCl + H_2SO_4 \qquad (4\text{-}51)$$

镍一部分被氯化进入溶液，另一部分被溶液中新生态氧氧化而钝化，使它在酸中的溶解减慢。物料中经高温氧化作用而形成的 Fe_2O_3 是难溶于酸的。所以，按氯化的难易程度表现出铜、镍、铁递减的顺序。硅、铝氧化物不被氯化而残留在渣中。

氯气浸出是一个固-液-气的多相反应过程。试验表明，贵金属氯化率与氯气用量、溶液成分、温度、搅拌、物料粒度等因素有关。无论用何种溶液成分氯化，提高温度使除金以外的其它金属的氯化率都得到提高．例如，通常可使铂族金属的氯化率增高2～3%，但是，温度又不宜太高，因为温度过高会大大降低氯在

水中的溶解度，从而会降低铂族金属的氯化速度。强烈的搅拌可加速氯气扩散，同时使固体颗粒表面薄膜破坏从而为气固相的接触创造了条件。

某厂氯气浸出是在机械搅拌（120 转/分）、容积为 0.3～0.5 米^3 的耐酸搪瓷反应锅中进行的。当物料最大粒度小于 1 毫米，液固比为 5:1 时，在含 10%NaCl 的 3 NHCl 溶液中，维持温度 80～90℃，通氯机械搅拌浸出 8 小时，所得一次氯化渣含铂族金属 0.3～0.4%。当采用相同的条件对一次渣进行二次氯化浸出 4 小时，可将贵金属直接回收率提高 2～3%。氯化渣集中处理。所得溶液进一步处理提取贵金属。

二、含镍褐铁矿的氯气浸出[24]

氧化镍矿除了可研究用第二、三章所述及的氯化焙烧和离析法处理外，近来有人对成分（%）为 Ni 0.8～1.5、Co 0.1～0.2、Cr 1.5～3.0、Fe 45～50 的含镍褐铁矿进行氯气浸出的研究。所采用的试验流程示于图 4-28。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

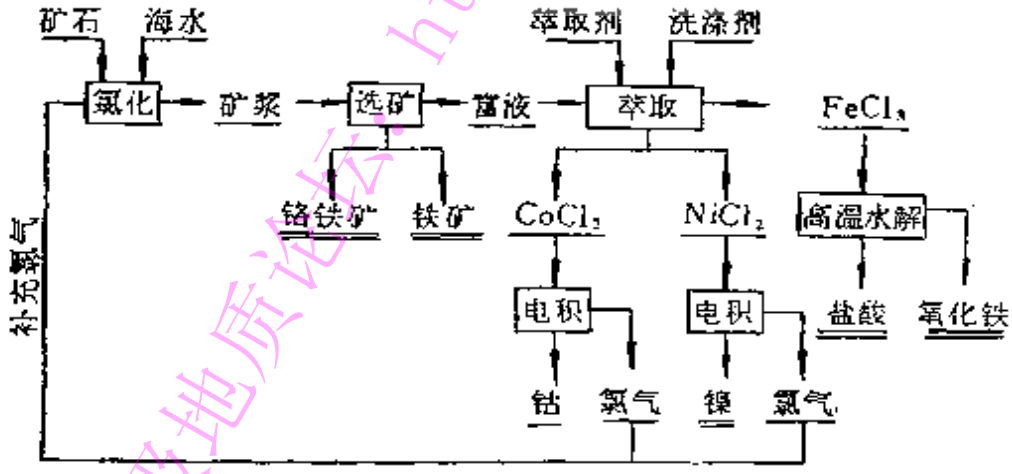


图 4-28　含镍褐铁矿选择还原-氯气浸出试验流程

上述流程中于氯气浸出前的矿石还原处理，旨在使矿石中的全部镍和钴转变为金属，而 95%以上的铁则呈氧化物残留下来，为在常温常压下进行氯气选择性浸出创造条件。研究结果认为，在 750℃ 及 $N_2:CO_2:H_2=3:2:1$ 的气氛条件下经过选择还原处理

的矿石，随后用氯气浸出时，可以获得高于90%的Ni、Co提取率。

还原后的矿石在氯气浸出时金属的溶解反应为

$$Me(Ni、Co、Fe)_{(固)} + Cl_{2(液)} = MeCl_{2(液)} \quad (4-52)$$

此反应从热力学上看有利于进行完全，但不利的是FeO、MnO、Fe_3O_4和Mn_3O_4等氧化物，也可能被氯化溶解。试验表明，褐铁矿中FeO的氯化比例虽比锰要少得多，而锰却大约有40%被溶解。至于铁和锰的高价氧化物的氯化可忽略不计。可见，还原处理时如何使铁锰尽可能呈高价氧化物存在是十分重要的。

氯气浸出试验结果说明，用海水作为介质是可行的，所用的海水大约含有20克/升的氯化物，这样的盐浓度几乎对金属的提取没有影响。即使用含NaCl 100和200克/升的盐水进行氯气浸出，也可以得到与用淡水相同的提取率，而且用盐水作介质对于提高反应速度有利，这也许是由于在浸出的最初阶段降低了氯的水解作用的缘故。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

氯气浸出金属所需的氯量是一个重要的技术经济指标，此参数尚有待于工业试验确定。据认为对于那些低(<2%)MgO的褐铁矿来说，每回收1公斤镍所消耗的氯应低于5公斤，而且大部分的氯可在以后阶段得到再生返回利用。

由于Ni、Co、Fe的氯化物在水溶液中具有很高的溶解度，因此，氯化浸出的悬浮液固比可不考虑溶解度的影响，主要决定于氯化反应器和固液分离设备的性能。选择还原的褐铁矿可在磁性凝聚的帮助下浓缩到含50～65%固体的矿浆，过滤后滤饼含固体约为75%，因此，在工业上可在固体含量超过50%的矿浆中进行氯气浸出。

试验表明，浸出温度以80°C为好。浸出速度随温度升高而加快。在80°C下处理10分钟便可浸出94%的Ni和Co以及大约5%的Fe。

图4-29表示了新喀里多尼亚含镍褐铁矿经选择还原后在80°C及矿浆含固体10%的条件下，所得金属提取率、pH和E(电

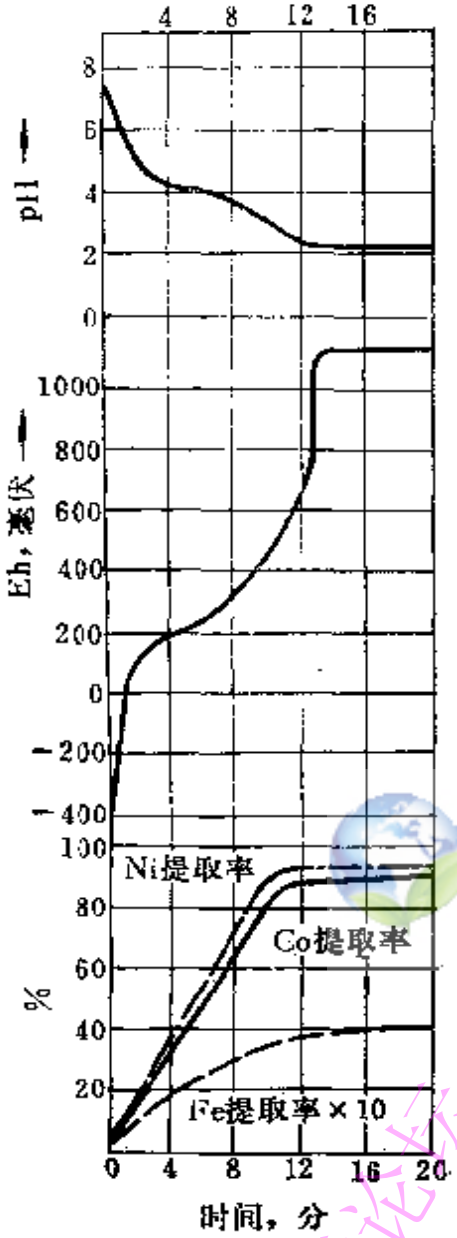


图 4-29 提取率、pH、E 与时间的关系

位)随时间变化的关系。此图表明，在 pH 约为 2.5 和 E 为 +450 毫伏的条件下，Ni 和 Co 的提取基本完全，此时溶解的 Fe 至少有98%呈亚铁状态。进一步添加氯，将导致亚铁氧化为三价铁，使 pH 值降至 2 以下，而 E 便激增至大约 +1000 毫伏，标志着游离氯的存在。

表 4-3 所示为氯气浸出某含镍褐铁矿（含 Al_2O_3 2～7%、CaO 0.1～0.4%、MgO 0.7～0.3%）所得提取率及浸出液成分。

三、其它矿物原料的氯气浸出

1．铜阳极泥浸出渣的氯气浸出[25]

国内某厂铜阳极泥浸出渣（除硒脱铜后)成分（%）为：Ag 9.7、Au 1.16、Pt 0.0035、Pd 0.0075、Rh 0.0004、Cu 3.7、Pb 19.7、As 0.43、Sb 7.16、Si 3.32、Sn 5.07。采用氯气浸出法处理可使大部分元素（主要是贵金属）氯化，并以络合阴离子形态进入溶液，进一步用萃取法提取。该厂对影响氯气浸出率的主要因素如酸度、温度、氯用量、液固比及搅拌等条件进行了研究。结果表明，当液固比为 4:1、酸度 1～2 N HCl、温度 90℃左右、料:氯＝1:1、料:NaCl＝1:0.2 时，产出渣率为 82.5%，Au、Pt、Pd浸出率分别为 99%、98%、99%，Ag 则 99.99%富集在渣中。氯化浸出液及浸出渣成分分别示于表 4-4 及表 4-5 中。

2．氯气浸出法从重选精矿中回收金[26]

地信网论坛 BBS.35001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

表 4-3　　提取率及浸出液的成分

成　分	典型浸出液，份/1000份 Ni	提　取　率，　%
Ni^{2+}	1000	96
Co^{2+}	100	91
Fe^{2+}	1500	5.5
Mn^{2+}	300	50
Al^{3+}	200	2～15
Ca^{2+}	100	25～60
Mg^{2+}	150	5～35

表 4-4　　氯化浸出液中各元素的含量

元 素	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Pb	As	Sb	Fe	Sn	Si
克/升	3.2	0.004	0.025	0	7	0.95	1.6	4.9	0.29	0.78	—

表 4-5　　氯化浸出渣中各元素的含量

元 素	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Pb	As	Sb	Fe	Sn	Si
%	0.012	0.00008	0.00005	11.76	—	22.68	0.15	12.05	—	7.64	3.8

采用混汞法从重选精矿中回收金时，汞膏中金的回收率仅达70～80%，有时甚至只有50%；混汞尾矿中的含金量仍达6～12甚至达到200～300克/吨。

某国采用氯气浸出法对八个选金厂的重选精矿（含金量为40～900克/吨，一般为50～200克/吨）进行试验的结果表明，对于不含亚铁型还原剂的原料来说，用此法处理是合理的。对于含硫化物不超过1.0%的纯石英重选精矿，可直接用氯气浸出法处理，在氯用量较低（20～30公斤/吨精矿）的条件下，浸出2小时，便可使93%的金进入溶液。对于含硫化物超过1%的精矿，则必须预先氧化焙烧，否则浸出率只有30～50%。从重选精矿氧化焙

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

烧(焙烧温度 650～700°C)的焙砂中用氯气浸出法回收金，在液固比为 3:1，通氯速度为 3～4 升/时的条件下浸出 2 小时，金的回收率可达 98～98.5%。每吨焙砂的氯耗为 20～30 公斤。

第七节　电氯化浸出

电氯化浸出是氯气浸出的一种发展，它是利用电解氯化钠产出的氯气直接在电解槽内进行氯化浸出。目前这种方法尚处于研究阶段，主要也是应用于贵金属的提取。

电氯化浸出时，存在以下两个同时进行的过程，即电解氯化钠溶液制取氯；含有氯气的氯化钠水溶液与处理物料相互作用，使物料中欲氯化之金属转变为氯化物进入溶液。

在隔膜电解槽内电解氯化钠时，可能有以下电极反应：

阴极上：
$$H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2 \qquad (4\text{-}53)$$
$$Na^+ + e \rightarrow Na \qquad (4\text{-}54)$$

阳极上：
$$2\,OH^- - 2\,e \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \qquad (4\text{-}55)$$
$$2\,Cl^- - 2\,e \rightarrow Cl_2 \qquad (4\text{-}56)$$
$$2\,ClO^- - 2\,e \rightarrow 2\,Cl^- + O_2 \qquad (4\text{-}57)$$
$$2\,ClO_3^- - 2\,e \rightarrow 2\,Cl^- + 3\,O_2 \qquad (4\text{-}58)$$

上列反应取决于电解条件及介质的性质。当用金属铁作为阴极时，甚至在碱性很大的电解液中，由于 H^+ 离子放电的电位比 Na^+ 离子的电位更正，故首先放电的是 H^+ 离子，而溶液中的 OH^- 离子则在阴极附近，与 Na^+ 离子按以下反应生成碱，即
$$Na^+ + OH^- = NaOH \qquad (4\text{-}59)$$
在阳极上同时可能进行的反应则是 OH^- 离子和 Cl^- 离子的放电过程。18°C $E^0_{OH^-} = 0.82$ 伏，同样温度下 Cl^- 离子的析出电位 $E^0_{Cl^-} = +1.36$ 伏，如果不考虑超电压，在阳极上析出的是 O_2 而不是 Cl_2。但如果考虑超电压时，则情况发生了变化。例如，25°C时在 1000 安培/米^{2}的电流密度下，氧和氯在石墨阳极上的

超电压分别为 1.091 伏和 0.251 伏，于是 $E_{OH^-}=0.82+1.091=1.911$ 伏，$E_{Cl^-}=1.36+0.251$ 伏$=1.611$ 伏。

因此，在隔膜电解槽中电解中性的浓氯化钠溶液时，在铁阴极和石墨阳极上进行的主要反应是

$$2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\,e \qquad (4\text{-}60)$$

$$2\,H_2O + 2\,e \rightarrow H_2 + OH^- \qquad (4\text{-}61)$$

总反应为

$$2\,H_2O + 2\,Cl^- = Cl_2 + H_2 + 2\,OH^- \qquad (4\text{-}62)$$

电解产物是氯、氢和碱。

分子氯在阳极上生成的过程按以下两步进行，即

$$Cl^- - e = Cl \qquad (4\text{-}63)$$

$$2\,Cl = Cl_2 \qquad (4\text{-}64)$$

相比之下第二步速度较小。因此，装在电解槽阳极室中的含金物料主要是与电解产生的初生态氯原子相互作用生成三氯化金进入溶液。三氯化金继而在电解液中生成金氯氢酸及其复盐，即

$$2\,Au + 3\,Cl_2 + 2\,HCl = 2\,HAuCl_4 \qquad (4\text{-}65)$$

$$2\,Au + 3\,Cl_2 + 2\,NaCl = 2\,NaAuCl_4 \qquad (4\text{-}66)$$

所以采用有隔膜的电解槽可以把阳极室的电解产物氯与阴极室电解产物碱、氢分开，消除它们彼此的机械混合，不致于影响金的顺利溶解。一般的电氯化浸出是采用隔膜电解槽进行的。但隔膜电解槽结构复杂，造价高。

如果采用无隔膜电解槽电解中性氯化钠溶液，由于电解产物的混合而导致一系列副反应的产生，结果是阳极上生成氯酸钠和气态氧，在阴极上生成气态氢。电解过程的总反应为：

$$2\,Cl^- + 9\,H_2O = 2\,ClO_3^- + 9\,H_2 + 1\frac{1}{2}O_2 \qquad (4\text{-}67)$$

但是，这一过程只有当来自阴极的 NaOH 的数量与在阳极上生成的氯量相当时才有可能进行。如果 NaOH 的量较少，则在阳极上的气态氯和气态氧会同时析出，而 Cl_2 与 O_2 在析出数量上的比例与相互作用的碱与氯的量有关，也与最初溶液中的氯化钠含

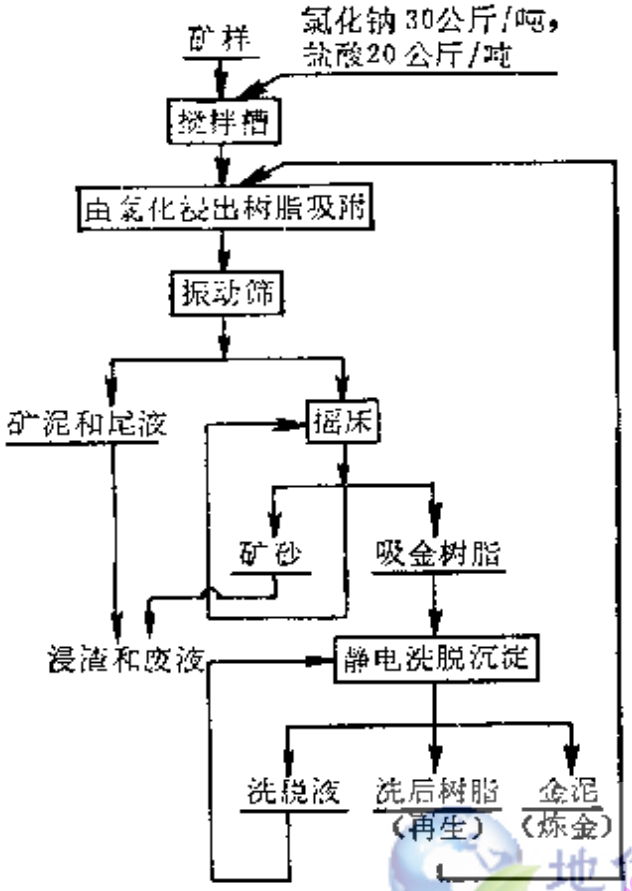


图 4-30　电氯化浸出半工业试验流程图

量有关。根据在无隔膜电解槽中发生的副反应，如果往电解液中加入一定数量的盐酸，则可在一定程度上抑制氯气的水解反应，而且还可以中和从阴极来的 NaOH，从而破坏 NaOH 与 Cl_2 反应的数量关系，有利于提高氯的析出量。因此，采用结构简单的无隔膜电解槽进行电氯化浸出，也是可能的。

吉林省冶金研究所对某金矿进行了电氯化浸出-离子交换树脂吸附提取金的半工业试验，试验原则流程如图 4-30 所示[27]。

试验采用了两台 ϕ 900 ×1000毫米无隔膜搅拌铁电解槽，搅拌转速 374 转/分，螺旋桨直径 300 毫米。每槽用五块尺寸为 250×700 毫米的石墨板作阳极。石墨板沿电解槽圆周固定于搅拌轴与槽壁中间，并与槽底绝缘。阴极即为电解槽之铁壁。极距为 200 毫米。

试验所用矿石系含金细泥铁帽氧化矿，含金约 9 克/吨，试样为现场磨矿产物，矿石粒度约 70%通过 200 目。电氯化浸出每吨干试样配入 30 公斤食盐，20 公斤盐酸及 10 公斤湿 717 苯乙烯强碱性阴离子交换树脂(粒度为 15～50 目)，并用水将矿浆浓度调整至含 22%的固体，然后在电解槽中进行电氯化浸出。过程中维持矿浆 pH 值为 2，电流密度 285 安/米^2，电流浓度 0.65 安/升，槽电压 1.3 伏，矿浆温度 50°C，浸出 8 小时。把 717 苯乙烯强碱性阴离子交换树脂撒入矿浆一起进入电解槽，不仅可以使溶解出来

的金很快被树脂吸附，而且在某种程度上加快了电氯化速度。试验表明，湿树脂用量为 10 公斤/吨干试样时，树脂吸金量为1.19克/克，尾液含金为 0.02 毫克/升，吸附率达 99.1%。

电氯化浸出过程速度的影响因素很多，主要是阳极电流密度、氯化钠溶液的起始浓度、氯化钠溶液的酸度、温度、搅拌条件、电解槽的结构及电极材料等。

金属的浸出速度是随溶液中氯化钠起始浓度的升高而增大。对于一定氯化钠起始浓度而言，金属溶解速度增大至某一数值后，往往又因为极化，氯化钠浓度随着电解进行而降低以及副反应加速等原因而使溶解速度降低。

阳极电流密度是影响电氯化浸出过程速度的重要因素之一，随着电流密度的提高金的溶解速度加快，以后则减小；溶液中氯化钠的起始浓度愈大，最高点形成愈早。这可用溶液中氯的浓度增长很快来解释。但是，随着电流密度的增高，溶液的温度由于焦耳热而升高，导致氯的溶解度降低，以及促进生成 HClO 及 $NaClO_3$的副反应而降低溶液中氯的浓度，结果使物料的溶解速度降低。所以，适宜的电流密度往往要通过具体的研究来确定。

在无隔膜电解槽中电解液的酸度对电氯化过程速度的影响结果如图 4-31 所示。

可见，金的溶解速度随电解液中碱的浓度或 pH 增大而降低；与此相反，金的溶解速度随着电解液中酸的浓度增大而增高，因为在酸性电解液中生成氯和次氯酸速度很快，而在碱性电解液中阳极析出的氯气会立即与氢氧化钠作用，只有次氯酸盐的生成。所以在碱性电解液中金溶解速度降低的现象是由于溶液中氯浓度降低的缘故。

吸金树脂洗脱和洗脱下来的金沉淀都在同一设备中进行。试验表明，硫脲、盐酸溶液静电洗脱沉淀，具有洗脱速度快、效果好、金沉淀完全等优点。静电洗脱沉淀的条件是硫脲浓度 4%、盐酸浓度 2%，洗脱液固比（洗脱液：湿树脂）为 7:1，槽电压 2 伏，阴极电流密度 400 安/米^2。洗脱沉淀 8 小时，可得洗脱率

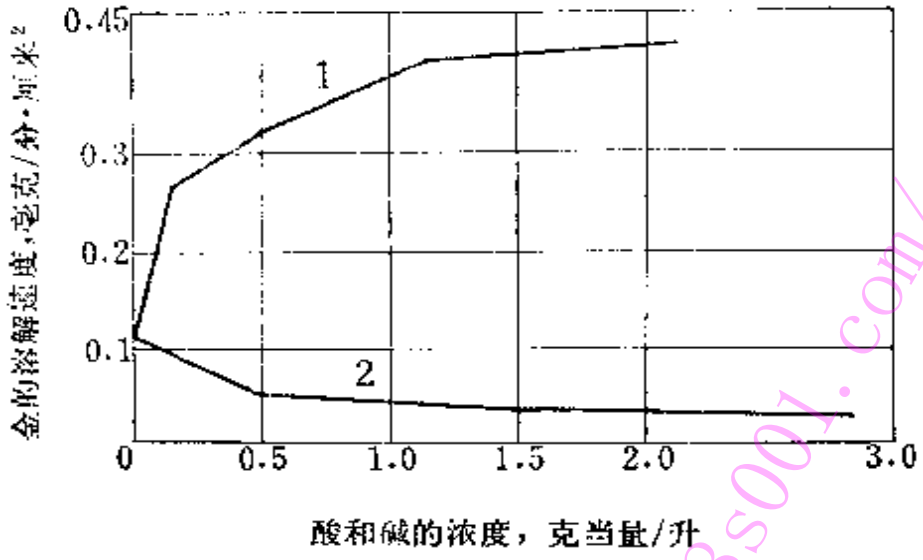


图 4-31 金（化学纯）的溶解速度与电解液中酸和碱的浓度的关系(无隔膜电解槽试验条件：NaCl浓度＝3.8 N，电解时间 15 分，阳极电流密度 1250 安/米²)
1—酸性介质；2—碱性介质

99.6%，沉淀率 98.2%，硫脲损失 11%的结果。

半工业试验结果列于表 4-6。

表 4-6 半 工 业 试 验 指 标

矿石粒度 -200目 %	原矿含金 克/吨	浸出渣含金 克/吨	浸出率 %	树脂吸金 毫克/克	尾液品位 毫克/升	吸附率 %	洗脱率 %	沉淀率 %	总回收率 %
71.92	11.45	1.50	86.39	1.69	0.03	99.10	99.00	99.00	83.80

上列结果表明，浸出渣含金尚未降至 1 克/吨以下，据认为这是由于磨矿粒度达不到要求造成的，因为金在矿石中系呈极细粒浸染嵌布，必须细磨至单体分离才能提高浸出率。

应用电氯化浸出与原用之混汞-浮选-渗滤-氰化生产流程相比，金的回收率提高了 20%。本试验流程独特之处，是根据具体情况成功地将离子交换吸附与电氯化浸出很好地结合起来，吸金树脂的静电洗脱沉淀法也是一种效率较高的方法。但在原料全面综合利用、电解槽结构及防腐方面有待于继续研究，尤其是浸

出渣含金尚高达 1.5 克/吨，还有必要进一步研究提高电氯化浸出效果。

本章主要参考资料

[1] M POURBAIX ATLAS D'ÉQUILIBRES ÉLECTROCHIMIQUES d' 25℃, PARIS 1963。

[2] Proc of the 9th Meeting of the Intern Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. p 130～154, London 1959。

[3] 中南矿冶学院编，冶金过程原理，1973 年，内部资料。

[4] 日本金属学会会报，1968，V 7，No 9，p. 491。

[5] 北京有色冶金设计院等编译，国外铜冶金文集，65～71 页，冶金工业出版社，1973 年。

[6] Can J Chem Eng.,1968，V 46，No 4，p 264～268。

[7] 中南矿冶学院等，综合利用钨矿精选溢流沉砂试验报告，1975 年；提铜试验阶段报告，1974 年，内部资料。

[8] «铀的回收»翻译组译，铀的回收，下册，320～321 页，科学出版社，1973 年。

[9] USBM., RI. 7474，1971。

[10] 上海冶炼厂，N-235 萃取钴工艺试验总结，1974 年，内部资料。

[11] J of Metalls,1971，No 7，p. 13～18。

[12] Can. Min. and Met. Bulletin 1970，V 63，No 639，p. 59～64。

[13] C. A., 1973，V. 79，No. 56267 r。

[14] Can. J. Chem. Eng.,1964，V 42，p. 247～253。

[15] Can J. Chem. Eng., 1966，V 44，No 2，p 117～118。

[16] 中南矿冶学院粉冶教育革命实践队编，我国铁基粉末冶金的新发展，1974 年，内部资料。

[17] 国外重有色金属，1964，No 10，28～31。

[18] 云锡中心试验所编，云锡科技，1975，No 1。

[19] P. M. Met., 1975，No.11 T 382 K，54～55。

[20] 辽宁省冶金研究所编，矿冶情报，1975，No 6。

[21] 国外重金属冶炼，1974，No. 2。

[22] J of the South African Inst. Min. & Met.,1973，V 74，No 4，

地信网论坛 BBS.3S001.COM http://bbs.3s001.com/

P. 164～167。
[23] 有色金属，1976，No 1。
[24] 国外重金属冶炼，1974，No 9，4～10 页。
[25] 上海冶炼厂，从铜阳极泥浸出渣中湿法提取贵金属试验总结，1975年，内部资料。
[26] 吉林省冶金研究所，黄金译文集，1974 年第 4 期。
[27] 有色金属，1973，No 6，28～31 页。

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第五章　氯化剂的再生回收

氯化剂的价格、来源与运输，是确定氯化冶金工艺方案时必须考虑的一个重要前提。除了氯化钠以外，在采用其他氯化剂的氯化冶金工艺流程中，氯化剂再生回收这一环节通常是不可缺少的。如果氯化剂再生回收这一问题解决得不好，有时会使所采用的氯化冶金方法在经济上难以成立。此外，氯化剂的有效回收，对于环境保护也具有重要的意义。因此可以认为，氯化剂能否再生回收，是目前为使氯化冶金的应用得到发展而必须解决的一个重要技术经济问题。

以下仅分别介绍常用的几种氯化剂，即氯化钙、盐酸、氯化氢、氯气的再生回收方法。

地信网论坛
BBS.3S001.COM

第一节　氯化钙的再生回收

氯化钙作为氯化剂主要应用于高温氯化挥发焙烧。在气相水分含量较高的一般焙烧过程中，氯化钙分解的主要气体产物是氯化氢。氯化氢使有价金属氯化后的剩余部分随同金属氯化物一起逸出焙烧炉外。因而，氯化钙的再生回收方法，视氯化挥发烟尘的捕集方式而有所不同。

一、湿法收尘流程中氯化钙的再生

采用湿法收尘流程时，氯化钙的再生方法是，首先在收尘装置中用水将金属氯化物和氯化氢同时循环吸收，得到盐酸-氯化物溶液，然后用中和水解法，并以石灰石和石灰乳作中和剂，从溶液中分离金属，CaO 即与溶液中的 Cl^- 起反应生成 $CaCl_2$。所以，分离金属后的母液即为稀氯化钙溶液，其浓度随湿法收尘作业而定。例如，国外某黄铁矿烧渣氯化焙烧厂，得到的氯化钙溶液浓度约为 100 克/升。

金属氯化物在水中溶解的行为，已在第一章进行讨论。氯化氢是易溶于水的。当 $HCl-H_2O$ 系的总压为 760 毫米汞柱的时候，氯化氢在水中的溶解度与温度的关系如下：

温度，℃	0	10	20	30	40	50	60
溶解度，升/升水	506.5	473.9	442.0	411.5	385.7	361.6	338.7

用水吸收氯化氢所得盐酸的浓度与温度及气相氯化氢分压之间的关系，示于图 5-1[11]。当然，盐酸浓度、温度、氯化氢分压三者的关系，会受到盐酸溶液中其他金属氯化物存在的影响，但目前对于这种影响的研究尚很不充分。

由于氯化炉气的氯化氢含量一般比较低（体积浓度通常为

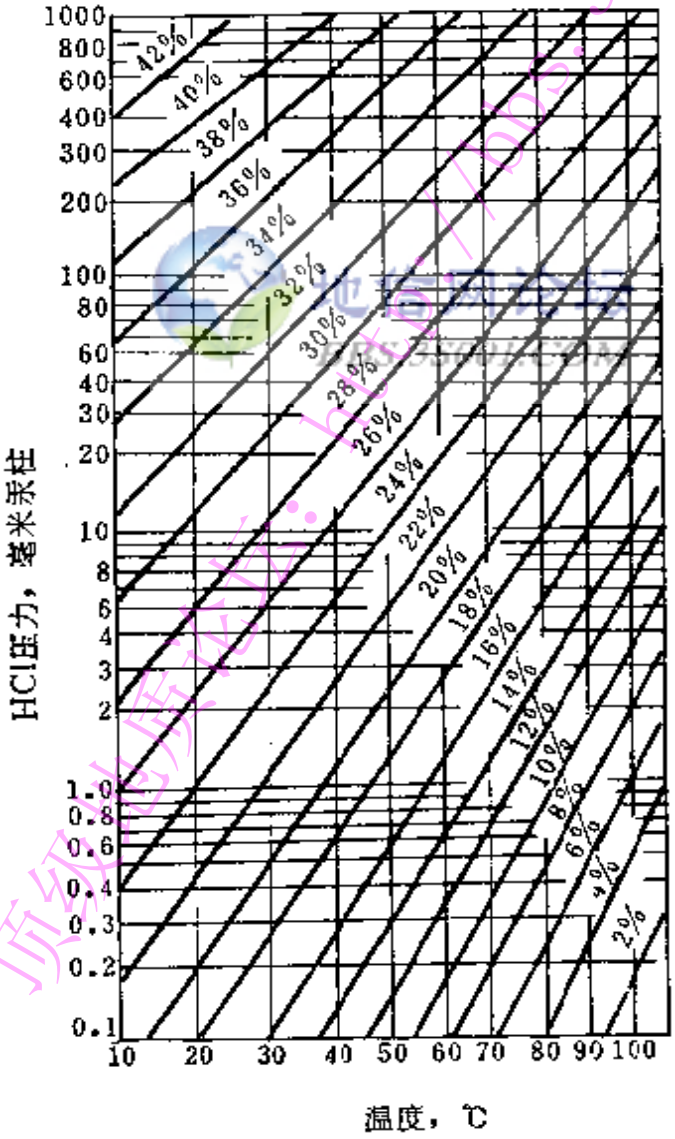


图 5-1 盐酸浓度(重量%)与温度及气相氯化氢分压的关系

1%左右），在循环吸收液温度为60℃的条件下，实际所得的盐酸-氯化物溶液，其氯化氢重量浓度不可能超过22%。这与图5-1所预示的结果基本上是一致的。为了得到浓度尽可能高的溶液，以便于随后的湿法冶金处理，必须采用多段吸收装置以及在既定设备条件下尽可能降低循环吸收液的温度，以改善系统的热交换条件，否则不可能得到较高的氯化氢吸收效率。

氯化钙的再生回收率，取决于收尘及湿法冶金分离系统两方面的效率，一般约为70～75%。

湿法收尘流程对于氯化钙的再生回收，具有一定的优越性，因为它能够将与金属结合的氯和游离氯集中同时回收，有利于获得较高的氯化钙再生回收率。但由于在分离与提取有价金属的溶液处理过程中，一定要采用含钙的中和剂，从而对金属分离方法的选择，有着一定的限制。目前，这种再生回收氯化钙的方法，在黄铁矿烧渣高温氯化挥发焙烧工艺中，应用比较普遍。

二、干法收尘流程中氯化钙的再生

当采用干法收尘装置捕集氯化挥发物的时候，既要考虑从含氯化氢的尾气中再生氯化钙，又要考虑从金属氯化物中再生氯化钙的问题。若在焙烧过程中氯化钙的利用效率不高，则尾气的处理是氯化钙再生回收过程的主要环节。

1．尾气的石灰乳吸收法再生氯化钙

从含氯化氢的尾气中再生氯化钙的方法，一般是用石灰乳吸收法，因为氯化氢能够与氧化钙及氢氧化钙直接反应生成氯化钙。作为尾气净化的手段，石灰乳吸收法的应用是比较普遍的，但作为氯化钙再生回收的一种方法来说，研究尚欠充分。石灰乳吸收法再生氯化钙，既要力求得到比较高的吸收效率，又要尽可能获得高浓度的氯化钙溶液，以便于溶液的进一步浓缩处理。为了达到这两方面的目的，必需选择合理的吸收作业方式。以下仅以黄铁矿烧渣球团矿竖炉高温氯化焙烧的一个半工业试验研究结果为例加以说明[2]。

试验时采用干式电收尘器捕集金属氯化挥发物后的尾气温度

为 150℃；尾气成分（体积%）为：HCl 0.5～1.0、Cl_2～0.005、SO_2 0.01～0.04、CO_2 2～6；尾气量是 685～1300 米^3/小时。用两个串联的吸收塔对三种吸收作业方式进行了比较，结果如下：

（1）周期碱性吸收作业　作业过程中两个吸收塔各自以含 CaO 70 克/升的石灰乳形成闭路循环吸收，当石灰乳中的氧化钙含量降低到影响吸收效率时，将吸收液全部排出，以新鲜的石灰乳代替。这种吸收作业的优点是尾气净化效率高。例如，若第一塔的喷淋密度为 28 米^3/米^2·小时、第二塔为 18 米^3/米^2·小时，塔内气流速度在 0.8～1.6 米/秒的范围内，氯化氢的吸收效率均高于 99%。但这种吸收作业方式不能得到高浓度的氯化钙溶液。经过 7～8 小时循环吸收后所得的吸收液成分（克/升）为：$CaCl_2$ 111、$CaCO_3$ 7、CaO 0.3。

（2）半连续碱性吸收作业　在上述循环吸收过程中，若抽出部分吸收液过滤，并以所得含氯化钙的滤液代替水制备新鲜石灰乳返回吸收回路，便形成所谓半连续碱性吸收作业方式。这种吸收作业方式可以使最终吸收液的氯化钙浓度高达 460 克/升，但吸收效率有所下降，两塔总效率为 94%，而且还会因为$CaCO_3$的积累，使吸收液稠化，不便于操作。

（3）半连续弱酸性吸收作业　为了克服 $CaCO_3$ 积累而采用的半连续弱酸性吸收作业，是将两个吸收塔组合成为一个吸收回路，第二塔以新鲜石灰乳作为吸收液，第二塔的废液连续地排入到第一塔的吸收液循环槽中，作为第一塔的吸收液，直至吸收液的 pH 值下降到 3～4 时排出系统。由于吸收液呈弱酸性，可将 $CaCO_3$ 溶解，比碱性吸收作业有优越之处，并且仍然可以得到浓度达 380 克/升的氯化钙溶液。但这种吸收作业要求第一段吸收设备进行防腐蚀处理。

无论采用哪一种吸收作业方式，用石灰乳吸收法处理尾气再生氯化钙，以用无填料吸收塔为宜，因为吸收过程难免会生成许多难溶性钙盐，容易引起填料的粘结堵塞，影响吸收效果并会给操作带来困难。

2．从金属氯化物中再生氯化钙

为了从干法收尘装置所捕集到的金属氯化物中回收结合氯，并使之转化为氯化钙，可将氯化物溶解于水，如同上述湿法收尘所得溶液处理那样，用中和水解法再生氯化钙。也有人研究用熔炼法处理，即加入碳质还原剂和石灰熔剂将氯化物进行熔炼，在制取金属的同时获得氯化钙浮渣。为了得到较好的金属产品，熔炼法只是对于比较纯净的金属氯化物才具有实际意义。

三、氯化钙溶液的浓缩

上述湿法收尘溶液处理或者尾气石灰乳吸收所得的氯化钙溶液，其浓度往往达不到返回利用于焙烧系统的要求，需要加以蒸发浓缩。蒸发浓缩的程度视焙烧工艺的要求而定。

商品氯化钙依脱水程度不同而有无水氯化钙、含 2 个结晶水的氯化钙($CaCl_2$ 75.51%)和工业氯化钙($CaCl_2$ 70%±)等规格。氯化冶金所采用的氯化钙多半是工业氯化钙。再生回收的氯化钙因为可以就地使用而无须考虑包装与运输问题，通常是以溶液(例如 40% 左右的浓度)状态返回利用的。

氯化钙在不同温度下于水中的溶解度以及与饱和溶液相平衡的固相成分，列于表 5-1 和图 5-2。

氯化钙溶液的沸点与浓度的关系如下：

$CaCl_2$，%	40.8	50	58	75
沸 点，℃	120	130	140	175

氯化钙溶液的蒸发浓缩设备，有平锅蒸煮器、列管式蒸发器、降膜蒸发器和沸腾床蒸发器等。

氨碱法制碱过程回收氯化钙，多半用平锅蒸煮器和列管蒸发器，它们的效率不很高，但结构与操作较为简易。近年来我国大型碱厂已成功地采用降膜蒸发器。国外某黄铁矿烧渣综合利用工厂，用重油供热的浸没式蒸发器来浓缩稀氯化钙溶液。也有用冷却焙烧球团的热风（350℃）通入蒸发塔使溶液蒸发来浓缩的，$CaCl_2$ 浓度可达 400 克/升。上述尾气石灰乳吸收法回收氯化钙的半工业试验，采用沸腾床蒸发器，从所得稀氯化钙溶液可以制取

粒状固体氯化钙，脱水效率为 340 升/米^2·小时。

表 5-1　　氯化钙在水中的溶解度

温度 °C	饱和浓度 $CaCl_2$%	固相	温度 °C	饱和浓度 $CaCl_2$%	固相
−25	33.3	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	90	60.6	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
0	37.3	同上	100	61.4	同上
10	39.4	同上	120	63.4	同上
20	42.4	同上	140	65.6	同上
29.8	50.1	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	160	69.0	同上
35	55.0	β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	170	71.8	同上
38.4	56.0	β-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	175.5	74.8	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $CaCl_2 \cdot H_2O$
45.3	56.6	α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ + $CaCl_2 \cdot 2H_2O$	180	75.0	$CaCl_2 \cdot H_2O$
60	57.8	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	200	75.7	同上
70	58.6	同上	235	76.8	同上
80	59.5	同上	260	77.6	同上

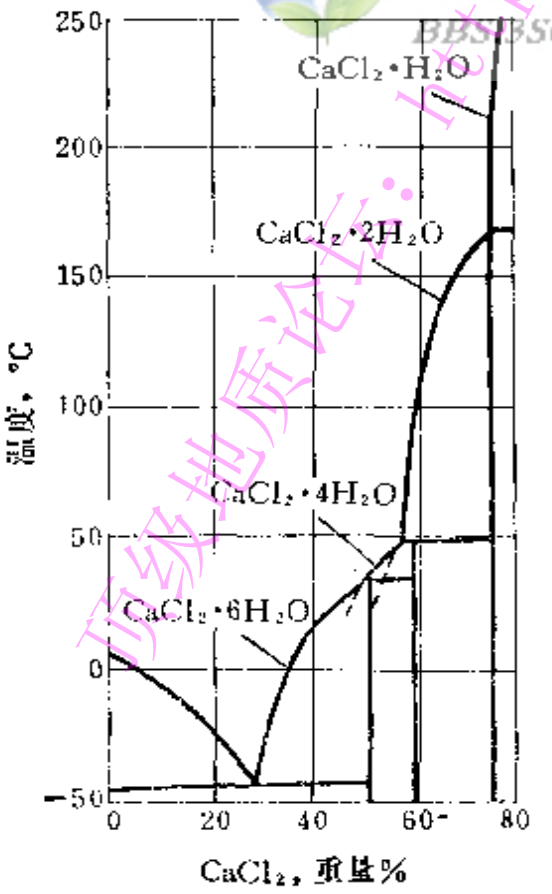


图 5-2　$CaCl_2$-H_2O 系的溶解度图

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第二节　盐酸的再生回收

从金属氯化物中再生回收盐酸，可以采用氢气还原-吸收法和高温水解-吸收法。这两种方法均有工业规模应用的实例。

一、氢气还原-吸收法

用氢气还原金属氯化物提取金属的同时，所产生的氯化氢气体，用水吸收便可以成为盐酸。

此法应用的典型实例，是上一章述及的氯化亚铁的氢还原法制取铁粉[3]。从还原炉排出的气体含氯化氢约10%，其余为氢气。混合气体经热交换器后温度为250°C。继而进入冷却塔，气体在塔中与喷入的浓盐酸酸雾接触后被冷却至60°C。最后在绝热吸收塔中吸收氯化氢成为盐酸。氯化氢被吸收后的含氢气体，经补加纯氢气后送回还原炉。所得盐酸浓度为25～30%，可返回利用于浸出工序。

二、高温水解-吸收法

利用金属氧化物被盐酸氯化的逆反应——水解反应，可以实现从金属氯化物中再生盐酸。这种方法既可适用于铁的氯化物，也可以应用于有色金属氯化物。

1．氯化亚铁的高温水解

由于氯化亚铁溶液的腐蚀性稍弱于三氯化铁，并且能够比较容易地从溶液中以含四个结晶水的晶体结晶析出，便于与其它氯化物分离，因而用盐酸浸出法处理废铁屑或含铁矿物原料时，总是力图使铁在浸出液中呈二价氯化物存在。而用氯化氢气体作氯化剂的高温氯化焙烧过程，为了脱铁则多半是希望铁成为三氯化铁，因为三氯化铁比氯化亚铁容易挥发。因此，在讨论盐酸的再生回收时，主要是研究氯化亚铁的水解反应。三氯化铁的水解问题，将在讨论氯化氢气体的再生回收时研究。

氯化亚铁的水解反应，通常是使之在含水蒸汽的空气流中进行的，目的是要得到便于进一步利用的氧化铁(Fe_2O_3)产品。

以含四个结晶水的氯化亚铁为试样，进行热差热重分析及X

射线分析的研究结果表明，温度低于 210°C，是氯化亚铁的脱水过程，分解反应只是在温度高于 210°C 后才开始的。分解过程有中间产物氯氧化铁出现，温度高于 560°C，氯氧化铁才消失。因而可以认为，氯化亚铁的高温水解反应，是按下列反应阶段进行[4]：

首先，是氯化亚铁的固相氧分解

$$2\,FeCl_2 + \frac{1}{2}O_2 = FeOCl + \frac{1}{2}Fe_2Cl_6 \qquad (5\text{-}1)$$

随即是 Fe_2Cl_6 的气相水解

$$\frac{1}{2}Fe_2Cl_6 + H_2O = FeOCl + 2\,HCl \qquad (5\text{-}2)$$

所产生的中间产物——氯氧化铁也会发生水解反应

$$2\,FeOCl + H_2O = Fe_2O_3 + 2\,HCl \qquad (5\text{-}3)$$

于是，氯化亚铁在水蒸汽-空气流中的分解反应，可用下列总反应式表示：

$$2\,FeCl_2 + 2\,H_2O + \frac{1}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 4\,HCl \qquad (5\text{-}4)$$

有人用纯的氯化亚铁研究其水解反应动力学的试验结果认为，反应即使在 250°C 下也可以进行，但反应速度很低而没有多大实际意义；温度略高于 350°C，反应才显著加速。对于这一反应的实际应用来说，温度略高于 450°C 又是可以满足要求的。在 350～450°C的温度范围内，反应随着混合气流中空气含量的增高而加快。但是，若空气含量超过 70%，则发现按反应(5-1)生成的 Fe_2Cl_6 会部分挥发离开反应器。因此，混合气流中的空气含量，以控制 66～70%为宜。在这样的条件下，氯化亚铁的分解反应结果，只能够得到氯化氢。气体产物中虽然发现有氯气，但其量很微，只为氯化氢量的 0.5～0.6%[5]。

氯化亚铁高温水解-吸收法再生盐酸的工艺，于五十年代初期，已有生产规模的应用。国外某厂用盐酸浸出法脱铁富集低品位锡矿的时候，就是采用这种方法从浸出液中再生回收盐酸的。锡矿

的盐酸浸出液主要含氯化亚铁，还含有少量的三氯化铁和其它金属氯化物。首先是在钢结构衬橡胶的回转筒内，用预先经过去油污的铁屑使溶液中的三氯化铁还原为氯化亚铁，并同时置换回收其中的铜、铋、银等金属。沉降过滤所得的氯化亚铁溶液，经蒸发浓缩结晶，得到含四个结晶水的氯化亚铁，后者在回转窑内脱去两个结晶水，继而在多膛炉中实现高温水解反应。该厂采用四台直径为3.8米的六层多膛炉。炉顶温度为 370°C，底部为 620°C。水解反应气体产物离开反应炉，经沉降室捕集了氧化铁粉尘后用水吸收盐酸。每天回收 75 米^{3}浓度为 31.5%的盐酸，相当于总耗酸量的一半[6]。但是，所用工艺流程比较长，而且多膛炉内的机械运转金属部件要求用耐热铸铁制作，腐蚀损耗严重。因而现在不考虑再生回收盐酸，而是用氯气将净化后的氯化亚铁氧化为三氯化铁，作为产品出售。

目前，氯化亚铁水解工艺，多半是采用溶液直接喷雾法（所谓阿曼法）。例如，上述用盐酸浸出法从废铁屑生产铁粉的过程中，为了保证结晶氯化亚铁的纯度，降低母液的杂质含量，通常是定期地抽出部分母液，采用喷雾水解工艺回收盐酸并生产氧化铁。水解过程是在一个衬砖的空塔内进行。氯化亚铁溶液呈雾状从塔顶喷入，液滴与温度为 600～700°C 的上升热气流相遇，随即进行干燥及水解反应。热气流是由靠近塔底的燃烧室燃烧气体燃料(如天然气)产生的。水解气体产物的处理，如同上述氢气还原法，用水吸收成为盐酸返回利用[3]。

类似的再生回收盐酸的方法，已被应用于处理钢材酸洗废液。

2．氯化镍的高温水解

用盐酸浸出法处理镍冰铜的工艺流程中，从所得氯化镍中再生回收盐酸，是从有色金属氯化物中再生盐酸的一个典型实例。

氯化镍的高温水解，可用下列反应表示：

$$NiCl_2 + H_2O = NiO + 2\,HCl \qquad (5\text{-}5)$$

这一反应的热分析结果，如图 5-3 所示。此图表明，温度在

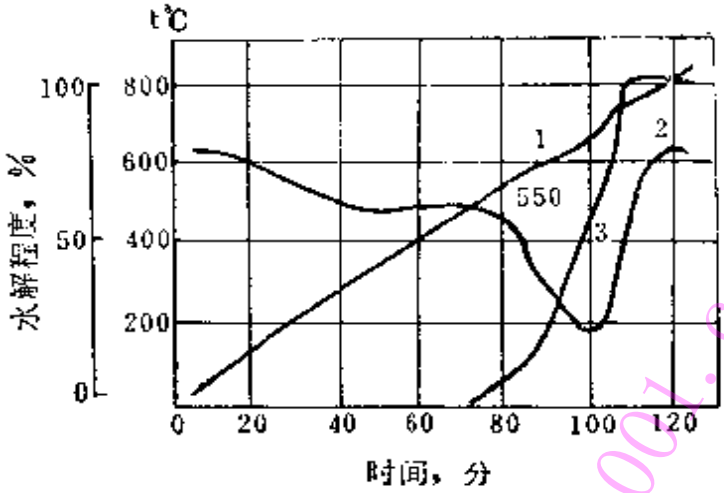


图 5-3　无水 $NiCl_2$ 在水蒸汽流中的加热曲线

550℃时有一个吸热效应，并同时在排出气体中发现有氯化氢气体。显然，这是反应(5-5)开始进行的表征。图中曲线3所表示的氯化氢析出动力学曲线说明，反应速度在550℃时又是很低的。反应速度随着温度升高而加快，温度达800℃，反应才趋于完全。试验时对反应析出的氯化氢量进行了测定，其量与理论计算量是一致的。反应固体产物的X射线分析证明为NiO，并无其它中间产物出现。这些事实证明，氯化镍的高温水解是按反应(5-5)进行的。

镍冰铜盐酸浸出过程所得的氯化镍溶液，经过净化除铜、钴、铁以后，用它淋洗氯化氢气体(后述氯化镍高温水解的气体产物)，以提高其盐酸浓度，利于氯化镍结晶析出。氯化镍溶液经蒸发、浓缩结晶得到的含4个结晶水的氯化镍，用回转窑脱去部分结晶水后，在沸腾床反应器内实现水解反应。

沸腾床水解反应器直径为3.4米，上部空间扩大为5米，用预先经过混合的石脑油与空气的混合物，通过420个喷嘴从底部喷入到反应器内燃烧供热。床层温度为850℃。反应结果所产出的氧化镍颗粒，筛出－35目者返回沸腾床内作晶种，其余－14～＋35目的氧化镍供还原法制取镍粒。从反应器排出的气体，含氯化氢和氧化镍微粒，在进入吸收塔以前，首先用氯化镍溶液喷淋冷却，除了吸收氯化氢以提高盐酸浓度外，还可以将气体中的氧化

镍溶解回收。喷淋冷却塔的直径为 2.8 米，内装 6 米^{3}的直径约为 50 毫米的石墨填充环。气体入塔温度为 750°C，被骤冷至 95°C。离开冷却塔的气体，用水循环吸收成为盐酸。再生回收的盐酸经补加浓盐酸后返回浸出作业使用[83]。

第三节　氯化氢气体的再生回收

为了得到可以返回利用的高浓度氯化氢气体，通常是首先用高温水解-吸收法从氯化物中再生获得盐酸，然后使氯化氢从盐酸中脱吸。如上所述，基于氯化氢应用于高温氯化焙烧的实际情况，再生回收氯化氢的氯化物高温水解问题，主要是研究三氯化铁的高温水解过程。

一、三氯化铁的高温水解

现有的研究结果认为，三氯化铁与氯化亚铁相类似，其水解反应在高于 200°C 的温度下即已开始。低温下的水解反应产物主要也是氯氧化铁。随着温度的升高，氯氧化铁水解加剧，至高于 500°C时，三氯化铁的高温水解反应结果，只能是得到氧化铁和氯化氢，即

$$2\,FeCl_3 + 3\,H_2O = Fe_2O_3 + 6\,HCl \qquad (5\text{-}6)$$

反应(5-6)是氧化铁被氯化氢氯化的逆反应。从第二章所述及的氧化物氯化反应的热力学数据可以判断，温度升高对氯化铁的水解有利。对三氯化铁水解反应的平衡进行直接测定的结果表明，在 500～550°C的温度下若 $HCl-H_2O$ 混合气体中的水蒸汽含量为 20%，便可以使三氯化铁水解完全，如图 5-4 所示[93]。

当氯化炉排出的气体温度较低(例如，用氯化氢处理低品位铁矿挥发三氯化铁的炉气温度约为 300°C)的时候，有人认为采用二级水解工艺在经济上比较合理。所谓二级水解，是首先使炉气在无需加热的情况下，直接用控制加入水蒸汽量的办法，使氯化铁水解为氯氧化铁。水解气体产物经冷凝、干燥脱水后便可得到高浓度的氯化氢返回利用。然后将氯氧化铁移至另一反应器中，以量少得多的水蒸汽于 500°C 下实现第二级水解，产出氧化

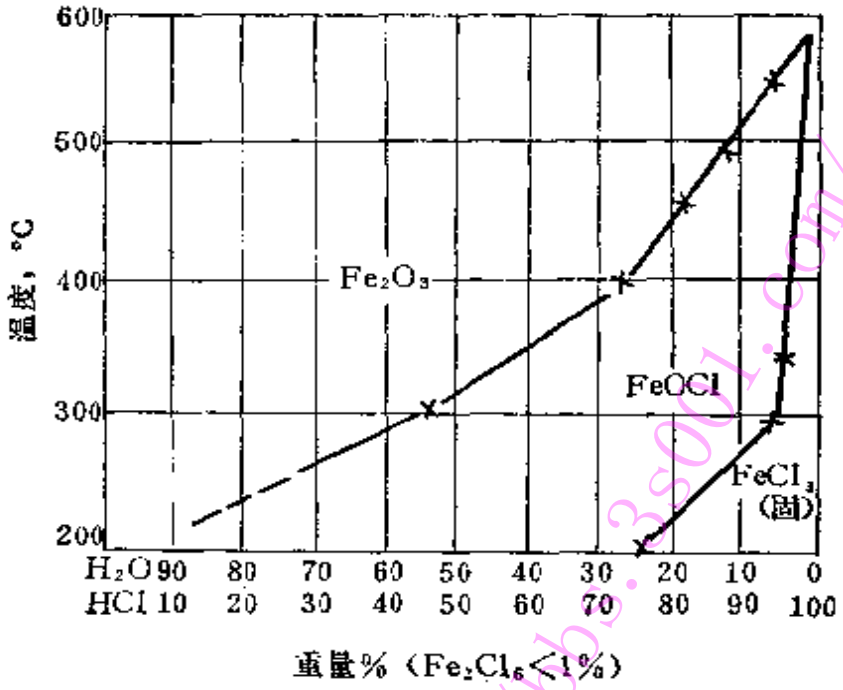


图 5-4　三氯化铁高温水解平衡固相

地信网论坛

铁和氯化氢。这一工艺方案的优点是，一方面节省了将量大而低温的氯化炉气加热到 500℃ 所需的热量，另方面可以减小水解气体产物冷凝设备的冷却面积，从而降低设备投资费用。但是，在大多数情况下，排出的氯化炉气，其温度高于 500℃。此时采用二级水解工艺则没有必要。此外，由于高温氯化焙烧过程往往需要以燃料直接燃烧供热，炉气及水解反应气体产物中的氯化氢必然会被燃烧废气冲淡。因此，比较实际的方案，是将三氯化铁进行一次气相水解，继而用水吸收水解气体产物中的氯化氢成为盐酸，然后使氯化氢气体从盐酸中脱吸。

必须指出，当氯化氢气体用于处理有色金属复杂矿石而氯化选择性又不够好的时候，有色金属氯化物与三氯化铁共存于氯化炉气中，同时使它们进行高温水解，显然不利于有色金属的分离富集。因此，研究用选择冷凝或选择性水解的方法实现有色金属与铁的分离，比三氯化铁水解过程本身显得更为重要。有关这方面的研究，目前仅处于探索性试验阶段。

二、氯化氢从盐酸中的脱吸

化工企业从副产的稀氯化氢气体中，用吸收-脱吸的方法回收纯氯化氢气体，已有成功的生产经验。例如，我国某生产聚氯乙烯树脂的工厂，以附近农药厂副产的含氯化氢约80%的尾气作为原料，首先用绝热-降膜二段吸收装置，得到浓度为35～38%的盐酸，然后将盐酸送至脱吸塔进行脱吸处理，产出纯度高达99.5%的氯化氢气体和浓度为21%的恒沸盐酸。氯化氢气体用于生产聚氯乙烯，恒沸盐酸返回吸收作业。为了保持吸收-脱吸系统的水平衡，该厂从系统中引出部分的浓度为31%的盐酸，作为商品酸外销[102]。

但是，氯化冶金与化工企业有所不同，一方面是氯化冶金所处理的原料量大，所需氯化剂量也大，因而所需要的吸收与脱吸设备更为庞大。更为重要的另一方面是氯化冶金所得到的气体产物，其水分含量比化工尾气高得多，因而，氯化挥发-水解-吸收-脱吸系统的水平衡问题较难解决。固然，某些氯化过程并不需要纯的氯化氢气体，恒沸酸蒸气的氯化氢含量有时可以满足要求。但是，因为整个系统是进行闭路循环作业，最终仍然需要副产一定数量的盐酸，从系统中引出，才可以解决水的平衡问题。为了减少副产盐酸的数量，必须尽可能减少外部水分的引入。一方面需要从入炉原料及氯化炉供热燃料的选择上，尽可能降低氯化炉炉气的水分含量，另方面也可以考虑使用恒沸酸蒸气代替水蒸汽，应用于水解过程。有关这方面的技术与经济问题，还有待于通过科学试验，加以研究解决。

第四节　氯气的再生回收

氯气在氯化过程中，一部分转化为金属氯化物，呈结合状态，另一部分则仍然呈游离状态存在于气相中，这两部分氯的比例，视具体氯化过程中氯的利用效率而异，有时候均要考虑它们的再生与回收问题。以下分别简单介绍它们的再生回收方法。

一、从金属氯化物中再生氯气的方法

1．电解法

金属氯化物熔体或水溶液电解提取金属的过程中，可以同时在阳极上析出氯气。镁、钛氯化冶金中的氯化镁(或氯化钠)熔盐电解法，是目前氯化冶金中再生回收氯气的主要生产方法。

氯化镁熔盐电解法再生回收氯气的主要问题，一方面是在电解槽的结构上采取措施，保证析出的氯气不被其它气体冲淡，另一方面是需要对阳极气体进行净化处理。净化处理的目的是脱除阳极气体中难免存在的氯化挥发物和水分。气体中的氯化挥发物部分沉降在排气管道中，可以定期加以清除，其余部分则用布袋收尘器捕集。气体的脱水干燥，是用浓硫酸在氯气加压机及其进出管路中进行的。浓硫酸从加压机进口管处加入。从加压机排出的气-液混合物，用气液分离器将氯气与硫酸分离。硫酸(浓度93%)可部分返回利用，部分从系统中引出而以浓硫酸（浓度98%)补充。从气液分离器出来的氯气，再经液滴捕集器将酸滴捕集后，便可压送至氯化工序。在净化过程中，要求所有管道严加密封，以免吸入外部空气。但是，最终气体的含氯量往往仅为80～90%，尚含 1～2% CO、3～4% O_2、7～15% N_2，通常需要补加纯氯气后才送进氯化炉。

有色金属氯化物水溶液电解法，随着离子交换膜应用的推广，将有可能使之实现工业规模的应用。

2．氧化法

利用金属氧化物被氯气氯化的逆反应——金属氯化物的氧化分解反应，可以再生氯气。目前，研究比较多的是三氯化铁的氧化分解法。因为当氯化冶金被应用于处理各种低品位、难选矿石时，大量的氯气往往消耗于含铁矿物的氯化，因而研究从三氯化铁中再生回收氯气，自然是十分必要的，尤其对于以脱铁富集为目的的氯化过程，更是如此。

三氯化铁被氧分解的反应机理，研究尚欠充分。比较一致的研究结果，是认为如同上述氯化铁的水解反应，低温下的氧化分解产物主要是氯氧化铁，有的人认为氯氧化铁是氯化铁直接氧化

的结果，即

$$2\ FeCl_3 + O_2 = 2\ FeOCl + 2\ Cl_2 \qquad (5\text{-}7)$$

也有的人认为它是氯化亚铁的氧化产物，而氯化亚铁是低温(100～200°C)下氯化铁热分解生成的，即

$$2\ FeCl_3 = 2\ FeCl_2 + Cl_2 \qquad (5\text{-}8)$$

$$2\ FeCl_2 + O_2 = 2\ FeOCl + Cl_2 \qquad (5\text{-}9)$$

但是，氯氧化铁在高温下不稳定，随着温度的升高，会发生如下的分解反应：

$$3\ FeOCl = FeCl_3 + Fe_2O_3 \qquad (5\text{-}10)$$

当温度高达 500°C，三氯化铁氧分解的最终结果，也只能得到氧化铁[113]。因此，氯化铁高温水解反应，通常是用下列总反应式表示：

$$2\ FeCl_3 + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 3\ Cl_2 \qquad (5\text{-}11)$$

反应(5-11)的等压位变化与温度的关系，可以表示为：

$$\Delta Z_t^0 = -68210 + 44.24\,T \text{ 卡}$$

可见，若只从反应的平衡来看，温度升高不利于氯化铁的氧化分解，但是，对反应速度而言，测定的结果却表明，温度必须高于600°C才具有实际意义。温度对热力学与动力学两方面的不同影响，对于反应器的设计，是必须加以考虑的。此外，对这一反应的研究结果还认为，NaCl 和 Fe_2O_3 对反应具有催化作用。

用氧化法从氯化铁制取氯气的实际应用，其研究工作有的是以固体氯化铁为原料，有的是直接氧化处理氯化过程所得到的氯化铁蒸气。但是，不管被处理的物料原始形态如何，选择和设计适宜的反应器和进料方式，均为研究工作的主要内容。

美国矿业局最近采用沸腾炉研究从钛铁矿氯化所得的固体三氯化铁中再生回收氯气[112]。在实验室条件下，当加入 0.2% 的氯化钠作为催化剂时，以纯氧操作，可在 500°C下得到高于 95% 的转化率，气体产物含氯量达 90%。若不加入氯化钠，要得到类似的结果，则需要 650°C的床层温度。

该试验指出，为了得到满意的沸腾床，必需对 Fe_2O_3 进行预处理。其处理方法是，按 1/10 的比例加无水 $FeCl_3$ 于 Fe_2O_3 中，混合均匀后加水调匀，并在 600°C下灼烧。而且，经过预处理的氧化铁和氯化铁给料，均要筛分通过 20 目。试验时在操作上遇到的更大的困难是进料管容易堵塞，原因是进料管靠近炉体易受热使物料在低温下分解产生高沸点的氯化亚铁和氯氧化铁。为了克服这一困难，采用以冷的氧气将氯化铁吹入炉内的办法，取得了一定的效果。

以固体氯化铁为原料的固相氧化法，其优点是能够得到高浓度的氯气，可以直接返回利用于氯化过程。这是因为所处理的物料是纯净的氯化铁，而且又是以纯度很高的氧气操作的。但这种方法也具有明显的缺点，一方面因为氯化铁是易吸湿而且腐蚀性又很强的氯化物，其捕集、贮存与输送问题，都是比较难解决的；再一方面是不能够利用氯化过程的炉气余热，另外需要消耗一定的热能。下述的气相氧化法，其优缺点正好相反。

日本三菱金属公司在日产一吨人造金红石的试验工厂中，研究了再生回收氯气的氯化铁气相氧化法[18]。采用的反应器是由两个内径 0.8 米、高 3.7 米的圆柱形空塔串联组合而成的。从氯化炉排出的气体，主要含三氯化铁与二氧化碳，尚含有少量的氯气、一氧化碳和四氯化钛。气体从反应器的第一塔顶部引入。氧气从第一塔上部侧壁的 3～6 个喷嘴向中轴水平喷入，喷嘴数目据反应速率来调节，氧气量通常为超过理论量的 5～10%。第一塔内的气体自上而下地从塔底引入到第二塔的塔底，第二塔内的气体则自下而上移动，从塔顶离开反应器。气体在整个反应器内的停留时间约为 90 秒。反应器的温度分布是：第一塔顶部 900°C，底部 700～750°C；第二塔塔顶出口为 600°C。温度的调节，靠调整包裹塔壁的石棉毡绝热材料的厚度来实现。沿气流方向使温度由高至低保持一定的梯度，是基于上述热力学与动力学两方面的不同温度效应考虑的。即反应起始阶段着重提高反应速度，需要保持较高的温度。随后则需要考虑反应的最终平衡，此时较低的温

度有利于提高反应的转化率，从而有利于得到氯氧比较高的气体产物。试验初期，曾经采用过旋风式氧化反应器，即氯化铁蒸气及氧气从器壁切线旋转引入。但这种反应器及进料方式容易引起反应产物——活性氧化铁在器壁结壳，而且不容易脱落。改用上述反应器，让氯化铁从顶部中间向下导入，氧气向中轴水平喷入的进料方式，才取得较好的结果。

氯化铁气相氧化结果所产出的氧化铁粒度很细，平均粒径为7微米，97%是小于17.4微米。氧化铁粒大部分与气体产物一起排出反应器外。气体产物首先是用高温收尘器捕集其中的氧化铁，然后用文氏管洗涤。高温收尘器与文氏管之间，装有管式水冷热交换器，冷凝回收一些未反应的氯化物。气体通过文氏管后，被冷却至室温，最后用电收尘器净化。净化后的气体成分(体积%)为：Cl_2 52、CO_2 37、O_2 5、N_2 6。所得氧化铁产品的纯度为95.2%，含有少量的TiO_2、MnO、$FeCl_3$、$FeCl_2$和$MnCl_2$。

气相氧化法所得气体产物的含氯量不高，尚含有大量的CO_2，返回利用前必须使Cl_2和CO_2分离。该厂采用液化-精馏法进行处理。

据称气相氧化-液化法，可以获得90%的氯气再生回收率，而且在经济上认为是合理的，已着手将这种方法工业化。

3．水解法

用前面述及的高温水解-吸收法，从金属氯化物中首先再生回收得盐酸，然后从盐酸中制取氯气，也是一种再生回收氯气的途径。

从盐酸中制取氯气的方法，可区分为电解法与氧化法两类[C14]。

盐酸电解法有直接电解与间接电解两种。直接电解法的反应为

$$2\ HCl \xrightarrow{\text{电解}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}12)$$

而间接电解法是利用金属氯化物作为中间介质进行的。例如，以$NiCl_2$作为介质的间接电解法：

$$NiCl_2 \xrightarrow{\text{电解}} Ni + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}13)$$

$$Ni + 2\,HCl = NiCl_2 + H_2\uparrow \qquad (5\text{-}14)$$

也有的间接电解法是以 $CuCl_2$ 作为介质进行的，即

$$2CuCl_2 \xrightarrow{\text{电解}} Cu_2Cl_2 + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}15)$$

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 = 2\,CuCl_2 + H_2O \qquad (5\text{-}16)$$

盐酸间接电解法的实质，是金属氯化物水溶液的电解。

盐酸氧化法也有直接氧化法与间接氧化法之分。直接氧化法所用的氧化剂有 O_2、MnO_2、SO_2 等，其反应可分别表示为：

$$2\,HCl + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} H_2O\uparrow + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}17)$$

$$4\,HCl + MnO_2 = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}18)$$

$$2\,HCl + 2\,SO_3 = H_2SO_4 + SO_2 + Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}19)$$

而间接氧化法则以 Fe_2O_3 作为介质，即

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl = 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \qquad (5\text{-}20)$$

$$2\,FeCl_3 + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 3\,Cl_2\uparrow \qquad (5\text{-}21)$$

此法实质上就是上述的氯化铁氧化法。

从盐酸中制取氯气，是氯碱工业中为了利用副产盐酸产生氯气从而解决氯与碱消耗不平衡问题的措施。上述方法均被人们在不同规模下进行过研究，其中的盐酸电解法有过工业规模的应用，尤其是直接电解法，至今仍被认为是一种较好的从盐酸再生氯气的方法。

但是，对于氯化冶金而言，水解法不是一种好的再生氯气的方法。因为此法的工艺及设备流程复杂，既需要高温水解-吸收

装置，又需要从盐酸中制取氯气的设备，投资大、成本高。

当有色金属氯化物与氯化铁共存时，无论再生氯气的氧化法还是水解法，如同上述再生回收氯化氢气体的情况一样，为了使有色金属得到有效的分离与富集，仍然需要研究解决有色金属氯化物与氯化铁的选择冷凝、选择性氧化或水解等问题。

二、游离氯气回收利用的方法

1．冷冻加压法

从液氯蒸气压与温度的关系(见表 1-1)可以知道，常压下将纯氯气致冷到－34℃，或者在常温(例如 30℃)下加压(例如 8.60 大气压)，均可以使氯气液化。氯碱工业的液氯生产，通常是用冷冻与加压相结合的方法使气体液化的。

氯气的液化效率可用下式表示

$$\eta=\left[1-\frac{C_2(100-C_1)}{C_1(100-C_2)}\right]\times 100\%$$

式中：η——液化效率（%），即产生的液体氯占供气中总氯量之百分率；

C_1——供气中氯气的浓度，体积%；

C_2——废气中氯气的浓度，体积%。

显然，在一定的供氯浓度下，为了提高液化效率，必须降低废气中的氯浓度。又因为氯气的浓度是氯气分压力与总压力之比，亦即液化温度下的液氯平衡蒸气压与压缩压力之比。液氯的平衡蒸气压随着温度的降低而降低。因此，提高液化效率的途径是提高压缩压力或者降低液化温度。当供气中的氯浓度降低时，为了得到同样的液化效率，所要求的压缩压力更高或致冷温度更低。

不同的供气氯浓度下，为得到一定的液化效率，所需压缩压力与致冷温度的关系，可用图 5-5 表示[15]。例如，若供气中的氯浓度为 30%，要求得到 80%的液化效率(相当于曲线 1)，当致冷温度为－70℃时，则要求的压缩压力为 2 个大气压。如果要在常压(1 个气压)下使氯气液化，则要求致冷温度为－82℃。若供

BBS.3S001.COM

气中的氯浓度进一步降低，则要求更高的压缩压力和更低的致冷温度。例如，若供气氯浓度为5%，要求液化效率为90%（曲线6），则常压下使氯气液化的温度，必须低于－110℃。

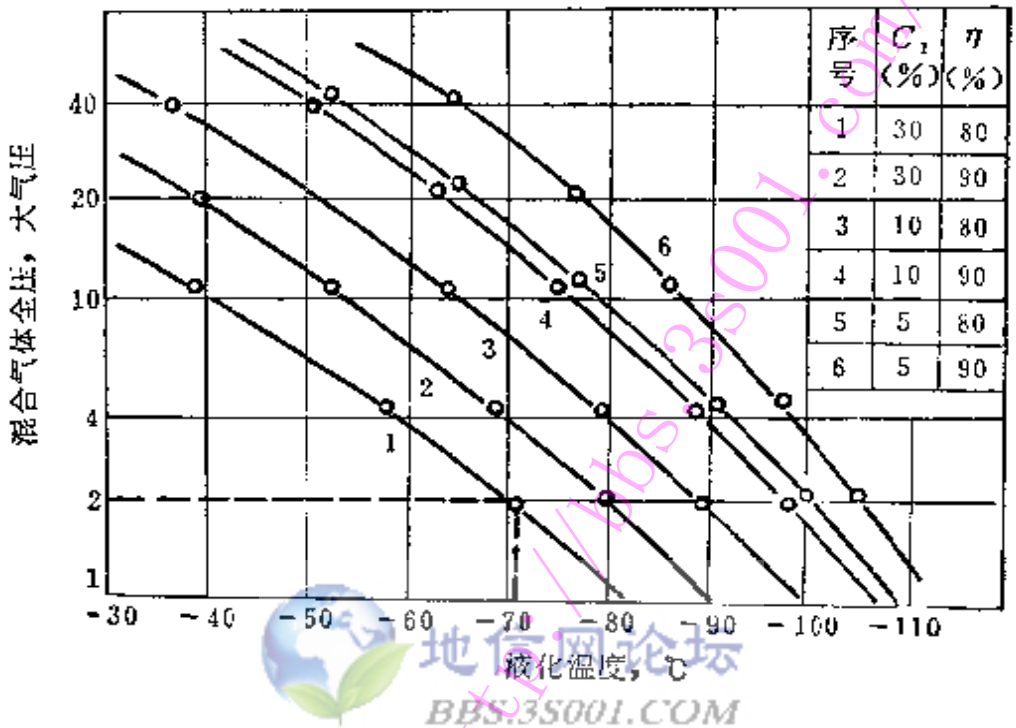


图 5-5 不同供气氯浓度(C_1)下，液化效率(η)与压缩压力及液化温度的关系

从近代的致冷技术以及加压设备来说，上述温度与压力条件是可以实现的。但是，应该考虑到冷冻加压法所需的设备投资与动力消耗是相当高的，若炉气的氯浓度太低，采用此法回收氯气，在经济上则未必合理。

此外，冷冻加压法对于氯气与氧、氮等低沸点气体的分离，比较容易实现。但当炉气含有大量的二氧化碳的时候，由于二氧化碳的沸点较高，冷冻加压法较难使氯气与二氧化碳分离，此时还必须辅以精馏技术。例如，上述氯化铁气相氧化法所得到的气体产物，其CO_2浓度高达37%。为了得到能够返回利用的氯气，除了将气体产物加压(7个大气压)和致冷(－55℃)以外，还需设置精馏塔使液化的二氧化碳和氯气分离。采用冷冻加压-精馏法，可以从上述气体产物得到浓度达98.5%的氯气，其中二氧化碳的

含量仅为 1.5%。液化效率为 95%，废气含氯量为 1～4%。

2．吸附与吸收法[14]

这类方法的实质是，采用适当的溶剂，使混合气体中的氯气被选择地吸附或吸收，然后将含有氯气的溶剂加热或者减压使氯气解吸析出，成为可利用的高浓度氯气。到目前为止，有工艺实际意义的溶剂只有四氯化碳(吸附剂)和氯化硫(吸收剂)。

氯气在四氯化碳和氯化硫中的溶解度及其与温度的关系，示于图 5-6。实际应用于回收氯气时，通常需要使溶剂致冷或提高气体的压力，以便增大吸附或吸收容量。

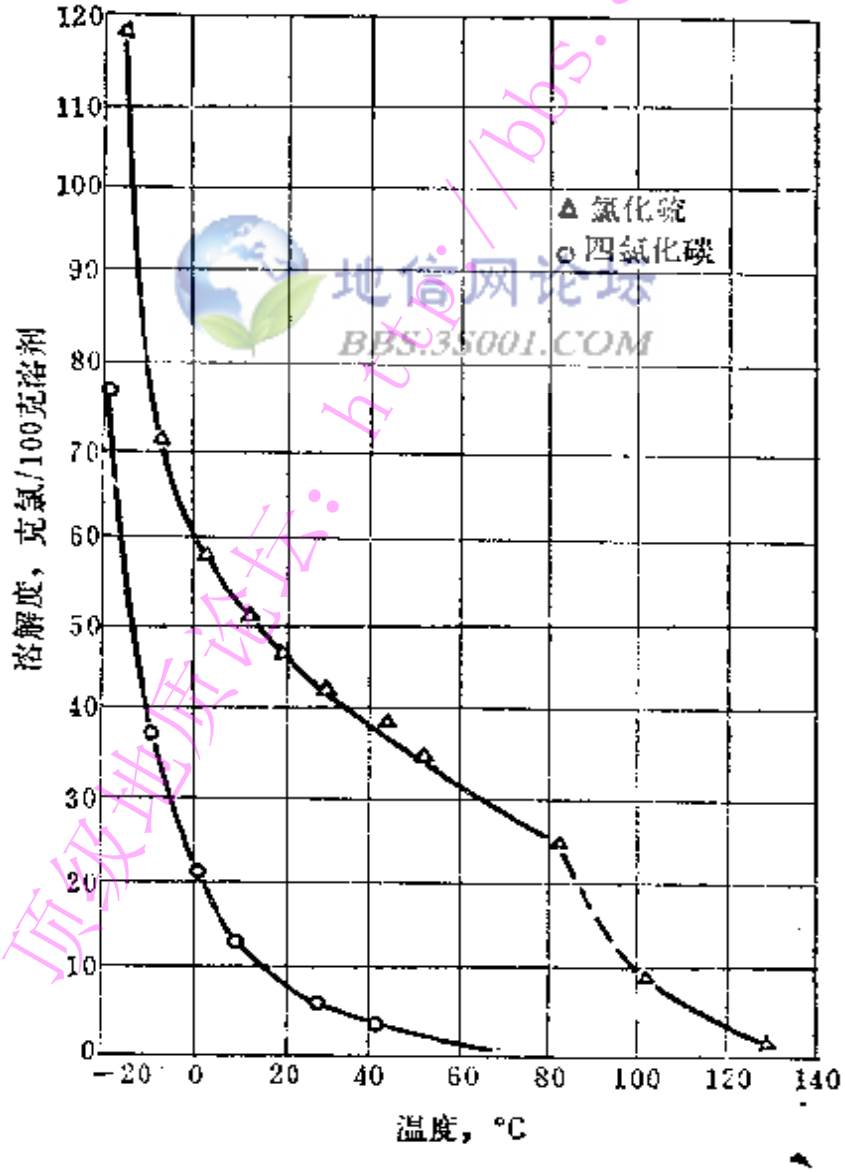


图 5-6　氯气在四氯化碳及氯化硫中的溶解度

地信网论坛 BBS.35001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

四氯化碳吸附法曾经作为一种从氯碱工业液氯生产的不凝废气中回收氯的方法，得到过应用。

氯化硫吸收法，国外曾经有过中间工厂规模的应用，用此法从盐酸氧化法所得到的含氯28%左右的气体产物中，制取纯氯气。吸收前将经过干燥的气体压缩到7个大气压力，并使氯化硫冷却至－20℃。吸收了氯气后的氯化硫被加热到200℃，使氯气解吸得到纯氯气。

这类方法的缺点是：需要采用价格昂贵的溶剂；溶剂致冷-加热以及气体的加压均要消耗较多的能量；炉气中的杂质（例如水分）会使溶剂污染；溶剂的腐蚀性大、味臭；氯化硫容易堵塞管道等等。因而，这类方法的工业应用，尚有较大的困难。

3．光气法[16]

氯气和一氧化碳在有催化剂(例如活性炭)存在的条件下，可于110～120℃的温度下按下列反应形成光气

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} COCl_2 \qquad (5\text{-}22)$$

地信网论坛 BBS.3S001.COM

光气的沸点为+8.2℃，容易致冷液化。液体光气在常温(例如30℃)的蒸发器中又能够全部重新气化。利用这一特点，可以使含氯气体中的氯气和一氧化碳合成光气，继而将光气致冷-蒸发，使氯气得到分离。

例如，有人研究用光气法处理含游离氯25%、二氧化碳3%、氧2%、一氧化碳61%的钛氯化炉尾气，在实验室条件下，几乎可以将全部氯气转化为光气。混合气体的一氧化碳剩余部分，由于含氯量很低，可以直接供作燃料利用。合成的光气是在－20℃下进行液化的，继而将液体光气蒸发气化作为氯化剂使用。

光气法需要一定比例的一氧化碳，CO与Cl_2的比例通常要求至少为1.3:1.0。因而此法对于不含CO的氯化炉尾气，应用受到限制。

低含量游离氯气的回收利用，至今尚缺乏一种技术上可行、经济上合理的方法，上述各种方法均处于试验研究阶段。目前，

如何提高氯化过程中氯气的利用效率，以减少氯化炉尾气的游离氯含量，仍然是氯化冶金中一个更为现实的问题。

通过以上的讨论，我们可以看到，无论从工艺或设备、技术或经济等方面考虑，较为容易实现再生回收利用的氯化剂，是固体氯化剂，其中又以氯化钙的再生回收更为简便易行。盐酸的再生回收问题，也比较容易解决，已有工业规模应用的实践。而且，随着以氯气为原料的有机合成工业的迅速发展，副产盐酸量日益增多，它可能成为氯化冶金所需氯化剂的重要来源。盐酸将会是氯化冶金中的一种重要氯化剂。气体氯化剂（氯气和氯化氢气体）的再生回收是比较困难的。目前，得到工业应用的氯气再生回收方法，仅限于金属氯化物电解法；氯化氢气体的回收也仅限于在化工生产中得到应用。由于氯化氢气体的提纯比低含量氯气的分离富集问题较为容易解决，因而在近年来的许多试验研究工作中，比较重视应用氯化氢气体作为氯化剂。气体氯化剂具有反应能力强、工艺效果好的特点，尤其适用于处理某些低品位、难选复杂矿物原料。气体氯化剂的再生回收问题，是氯化冶金中近年来被人们重视而致力研究的重要课题。这一问题的解决对于氯化冶金的进一步发展，具有重要的意义。

本章主要参考资料

[1] М. Е. Позин, Технология Минеральных Солей, 1961。

[2] Цветн. Металлы, 1969, No. 4, с. 45～51。

[3] Can. Min. Met. Bulletin, 1970, V. 63, No. 693, p. 59。

[4] Ж. Нео. Хим., 1964, т. IX, No 1, с. 12～19。

[5] Ж. При. Хим., 1960, т. 33, с. 2651。

[6] Chem. Eng., 1954, June, p. 115～116。

[7] Ж. Нео. Хим., 1964, т. IX, No. 4, с. 778～785。

[8] J. of Metalls, 1971, No. 7, p. 13。

[9] J. of Iron & Steel Inst. (London). 1955, V. 181, No. 1, p 26。

[10] 中南矿冶学院冶金科研室，国内氯化氢气体回收考察报告，1973 年，内部资料。

[11] 电气化学，1963，V. 31，No. 3，p. 163～168。
[12] Metallurgical Trans.，1972，No. 10，p. 2579。
[13] 北京有色金属研究院译，氯气循环式钛铁矿富集过程，1971 年，内部资料。
[14] Chlorine, Its Manufacture, Properties and Uses, Edited by JAMES S. Sconce, London, 1962。
[15] 化工设计院一室编译，氯碱译文集(二)，中国工业出版社，1964 年。
[16] 中国科技情报所重庆分所编，国外钒钛(第三辑)，1973 年。

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

第六章　氯化冶金设备的防腐蚀

金属由于受到外部介质的化学作用或电化学作用而引起的破坏，称为腐蚀。氯化冶金中的腐蚀现象，比其他冶金生产过程更为严重。这是由于氯化冶金所采用的氯化剂和氯化过程的产物，都是对金属具有强烈腐蚀性的介质。氯化冶金设备的腐蚀及其防护，比其他工业生产部门也显得更为复杂。这是因为氯化冶金的生产设备既可能受到气体介质的腐蚀，又可能受到液体介质的腐蚀；既有低温条件下的腐蚀，又有高温条件下的腐蚀。因此，腐蚀问题成为氯化冶金在实施其工业规模应用过程中一个比较突出的困难。研究并解决氯化冶金的腐蚀及其防护，对于氯化冶金的发展具有重要的意义。以下仅概略介绍氯化冶金中含氯介质对金属腐蚀的特点和主要生产设备现用的防腐蚀方法。至于有关各种金属构件的防大气腐蚀以及建筑物土建施工过程的防腐蚀处理问题，则没有进行讨论。

第一节　含氯介质对金属的腐蚀

对金属具有腐蚀破坏作用的介质种类很多。这里仅就氯化冶金的主要腐蚀介质——含氯介质中的氯气、氯化氢、盐酸、金属氯化物及其溶液对金属腐蚀的一般规律，作一概略讨论，以便于了解氯化冶金中腐蚀的特点，从而为设备防腐蚀方法的拟定，提供一些依据。

一、金属在氯气和氯化氢气体中的腐蚀

干燥的氯气和氯化氢气体，常温下对大多数金属的腐蚀微弱。因而，对于水分含量低于0.04～0.05%的氯气或氯化氢气体，常温下可用普通碳钢或铸铁制作贮存设备和输送管道。这一点已被氯碱工业长期生产的实践所证实。

随着温度的升高，由于氯气、氯化氢与金属反应产物的挥发、分解或熔融，会使金属的腐蚀加剧。各种金属在纯氯气或氯化氢气体中的稳定性表现不一，各自具有一定的最高允许使用温度。例如，碳钢和铸铁的使用温度一般不能超过260℃和200℃[1]。

但是，在许多情况下，金属的受热温度虽然比较高，若有一定量的氧或水蒸汽存在，而且在金属表面上又能够形成稳定的氧化物保护膜时，则可以阻滞氯气、氯化氢气体对金属的腐蚀作用。如图6-1所示的试验结果表明，普通中碳钢在含20%水蒸汽的氯化氢气流中，于400℃以下是稳定的，而不锈钢的稳定性又会更好些[2]。显然，在这样的条件下，金属的耐腐蚀程度取决于氧化物保护膜的稳定性、致密性以及它和金属表面的结合能力。此时，金属氧化腐蚀的规律起着支配的作用，而各种金属的氧化腐蚀规律又很不相同。以普通钢铁材料为例，在较低温度(200～300℃)的空气中加热时，便开始出现可见的氧化膜，随着温度升高，氧化速度逐渐加快，但在570℃以下，总的氧化腐蚀

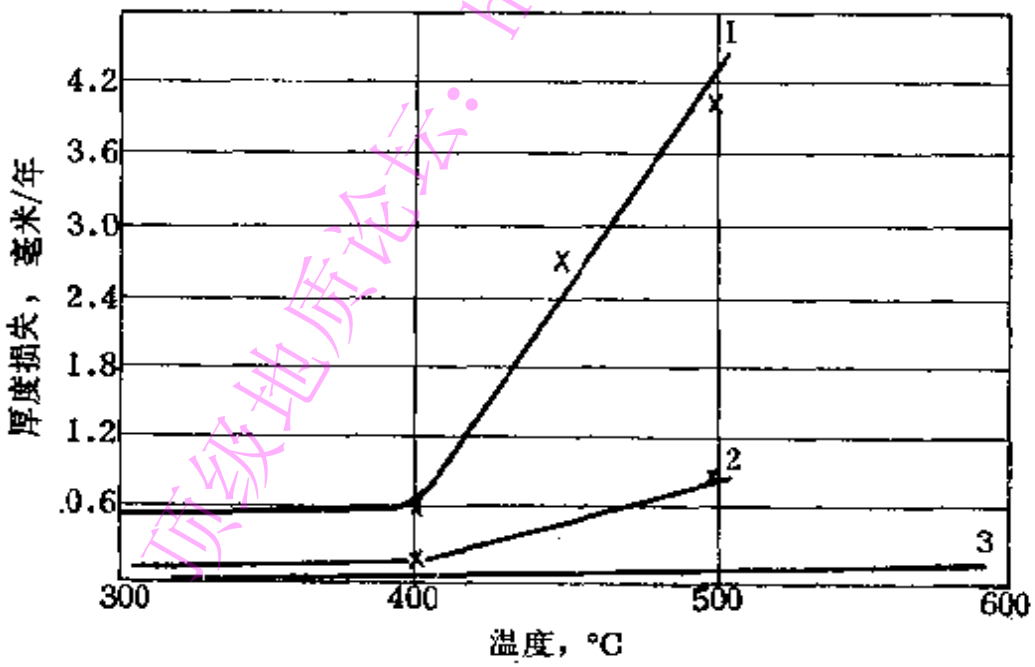


图 6-1　各种钢材在 HCl-20%H_2O 中的腐蚀
1—中碳钢；2—18 Cr-8 Ni；3—20 Cr-30 Ni

速度还是比较低的。

上述关于低温干燥氯气及氯化氢气体对金属的腐蚀，高温下含氧或水蒸汽的氯气及氯化氢气体对金属的腐蚀，从金属腐蚀机理来看，通常视为化学腐蚀，即服从于金属、金属氧化物与氯气、氯化氢进行反应的化学动力学规律。金属的腐蚀速度与温度、气体压力、流速、气相成分中氯、氯化氢、氧、水蒸汽、一氧化碳等的浓度有关，它们的关系，实际上在以上各章节中已经进行过讨论了。

至于含水分的氯气和氯化氢气体，当温度低于露点时，则对金属腐蚀的规律又有很大的不同。因为此时氯化氢转变为盐酸，氯气溶于水也会与水反应生成盐酸和次氯酸，金属既受到化学腐蚀（如盐酸对金属氧化膜的破坏）又受到电化学腐蚀的破坏。

二、金属在盐酸溶液中的腐蚀

金属在盐酸溶液中的腐蚀，一般可视为电化学腐蚀，因为盐酸溶液是一种强电解质。所谓电化学腐蚀，是腐蚀过程伴随有局部电流产生；腐蚀速度服从于电化学反应动力学规律。

电化学腐蚀的阳极反应，是被腐蚀金属的水合离子化。例如，

$$Fe + nH_2O \longrightarrow Fe^{2+} \cdot nH_2O + 2e \qquad (6\text{-}1)$$

但是，如果没有相应的阴极反应，即移去电子的反应，则阳极反应便会很快处于停顿状态，金属不致于继续遭受腐蚀破坏。

大多数金属在盐酸溶液中电化学腐蚀的阴极反应，是氢气的析出，即

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow \qquad (6\ 2)$$

这种在阴极上由于氢离子还原而析出氢气的金属电化学腐蚀，常常称为氢去极化腐蚀。

氢去极化腐蚀的趋势或动力，取决于腐蚀电池的阳极平衡电位与阴极（氢电极）平衡电位之差。显然，阳极电位越负，或者氢的平衡电位越正时，发生氢去极化腐蚀的可能性越大。铁属于负电位金属，因而一般的钢铁材料容易被盐酸腐蚀。当盐酸浓度

越高时，由于氢离子浓度升高，使氢的电极电位越正，从而对铁的腐蚀加剧。

氢去极化腐蚀的速度，取决于氢的超电压，即氢在阴极上的析出电位与氢的平衡电位之差。氢的超电压越小，表明氢离子与电子的结合越快，因而金属受氢去极化腐蚀的速度越快。氢超电压的影响因素很多，其中以阴极材料和温度的影响最为显著。

金属中所含阴极性杂质的氢超电压越小，则在盐酸中的腐蚀越严重。例如，碳钢和铸铁中的碳以 Fe_3C 和石墨的形式存在，氢在它们表面上析出的超电压都很低，因而碳钢和铸铁在盐酸中的腐蚀比纯铁更为严重。如果钢铁材料的含碳量越高，则阴极面积越大，电流密度越小，氢的超电压越低，从而使腐蚀更为加剧。铁与含碳量不同的钢在不同浓度盐酸中的腐蚀速度，如图 6-2 所示[1]。

随着温度的升高，氢的超电压是减小的。因而金属在盐酸溶液中的腐蚀速度，随着温度的升高而加快。

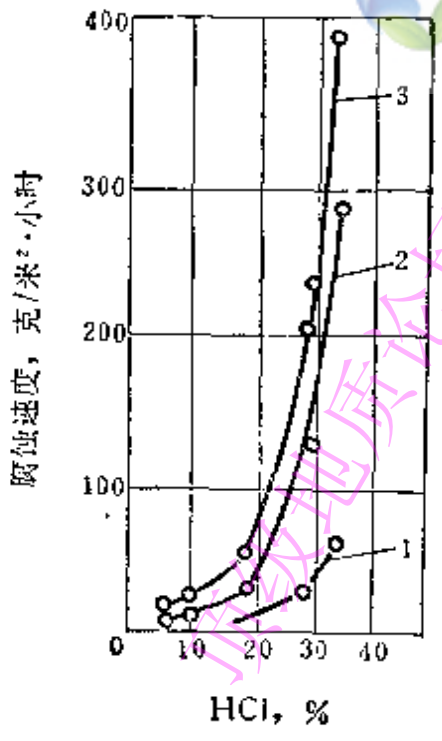


图 6-2 铁在盐酸中的腐蚀
1—工业纯铁；2—10 号钢(0.1%C)；
3—30 号钢(0.3%C)

总之，盐酸是一种强腐蚀性介质，常用的钢铁材料在盐酸中的腐蚀比较严重。

金属钛也容易被盐酸腐蚀，而且随着盐酸浓度和温度的升高，其腐蚀程度急剧增加。但是在有适当的抑制剂存在时，可以使腐蚀减小，铁离子和铜离子便是最有效的抑制剂。一般的金属氧化膜容易被盐酸破坏，钛也不例外。但毕竟钛与氧的结合能力很强，所形成的氧化膜坚固而致密，所以当盐酸溶液中同时有强氧化剂存在时，可以阻滞盐酸对钛的腐蚀。钛在湿氯气中的

稳定性很好，就是因为氯气与水反应生成的次氯酸是一种强氧化剂。同样，有氯气饱和的浓盐酸不会腐蚀钛。此外，在钛中加入0.01%的钯而形成的钛-钯合金，能够改善钛的耐腐蚀性能：含0.1%钯的钛合金不为沸腾的盐酸所腐蚀，也不为硫酸和硝酸所腐蚀[3,4]。钛算是氯化冶金中较好的耐腐蚀金属材料。

三、金属在氯化物溶液中的腐蚀

金属在较负电位的碱金属与碱土金属氯化物溶液中的腐蚀，也是一种电化学腐蚀，其阴极反应表现为吸氧，即氧的去极化作用：

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- \qquad (6-3)$$

这种电化学腐蚀的结果，使金属不断地形成疏松而容易脱落的氢氧化物。例如

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = Fe(OH)_2 \qquad (6-4)$$

铁在氯化钠溶液中的腐蚀情况示于图6-3。开始时，腐蚀速度随着氯化钠浓度的增高而增大。浓度为3%时（相当于海水的浓度）腐蚀速度最大。此后，腐蚀速度反而下降。这是因为氧的溶解度随着盐浓度升高而下降，使金属腐蚀减慢；而另一方面，溶液的导电性却又随盐浓度升高而增大，使腐蚀加速。两方面影响腐蚀速度的因素相互作用的结果，使腐蚀速度曲线上呈现出一个最高点[5]。

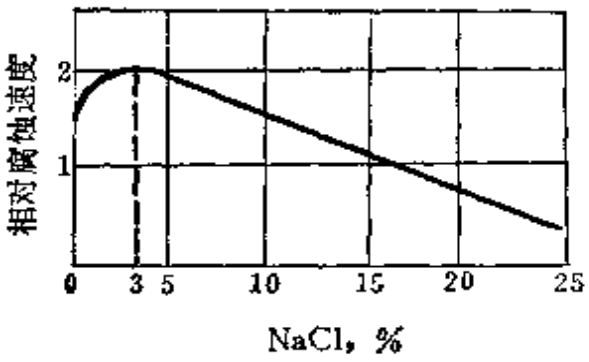


图 6-3 铁的腐蚀速度与 NaCl 浓度的关系

其他碱金属氯化物对铁的腐蚀与氯化钠大致相似，腐蚀速度按 Li、Na、K 的次序逐渐有所增大。碱土金属氯化物（如 $CaCl_2$）对铁的腐蚀略小于碱金属氯化物。

地信网论坛 http://bbs.3s001.com/

金属在较正电位金属氯化物溶液中的腐蚀，也是一种典型的电化学腐蚀。其阴极反应是溶液中金属离子的还原（移去阳极溶解放出的电子），结果是在被腐蚀金属表面上产生易脱落的金属沉积物，使金属表面不断更新而招致不断腐蚀破坏。例如，铁在氯化铜溶液中的腐蚀便是如此，其腐蚀反应为：

$$Fe + CuCl_2 = Cu + FeCl_2 \qquad (6\cdot5)$$

除了碱金属氯化物以外，其他的金属氯化物大都属于酸性盐。它们由于会水解生成盐酸，所以对铁的腐蚀既有上述氧去极化和金属离子还原的阴极反应，又存在有氢的去极化作用。它们对铁的腐蚀速度与相同 pH 值的盐酸差不多。

此外，许多金属在氯化物溶液中的腐蚀往往比较严重，还有一种可能是由于金属的钝态表面（氧化物保护膜）受到氯离子的破坏。若金属与氯的结合能力大于与氧的结合能力，当金属浸没在含氯离子的溶液内时，则吸附在金属表面上的氯离子，能够取代原有金属氧化膜中的氧，使氧化物变为易溶性的氯化物，从而使金属遭受腐蚀。氯离子的这种破坏作用，称为金属钝态表面的活化。钝态表面活化所产生的腐蚀，其结果往往是使金属表面呈现出个别的深孔，因而称为斑点腐蚀或钝孔腐蚀。不锈钢容易被含氯离子溶液介质腐蚀，其原因多半是由于不锈钢的钝态表面容易被氯离子所活化。金属铅与氯离子结合能力强，而且氯化铅又较易溶解，所以铅对于含氯介质的耐腐蚀性很差。在其他湿法冶金生产中作为防腐蚀材料而得到广泛应用的铅，不能适应氯化冶金防腐蚀的要求。如上所述，由于金属钛表面的氧化膜坚固而且致密，不易被氯离子所活化，因而它在大多数无机氯化物溶液中的耐腐蚀性十分良好。例如，沸点温度下浓度为 1～50% 的三氯化铁或氯化铜溶液、150°C下浓度为 70%的氯化钙溶液，均不会使钛腐蚀。它只是在较高温度下的浓氯化铝溶液中，在浓度高于 75%的热氯化锌溶液中，才表现出不稳定性[3]。

目前，对于金属在含氯介质中腐蚀的规律性，尚缺乏系统与深入的研究。现有的研究结果表明，能够适应于氯化冶金要求的

耐腐蚀金属材料是不多的。从技术与经济两方面综合考虑，能够被广泛应用的防腐蚀材料，是非金属材料。

第二节、防腐蚀方法概述

工业生产中常用的防腐蚀方法，可以区分为以下五类：

1．选择耐腐蚀材料

因为通常所说的腐蚀与防腐蚀，多半是指碳钢或铸铁而言的，所以根据一定的工艺流程，选择适当的耐腐蚀材料，代替碳钢与铸铁作为设备的结构材料，或者作为设备的内衬以阻止腐蚀介质与钢结构外壳的接触，是防腐蚀工作的重要内容。

所谓耐腐蚀材料，是指它们与介质的化学或电化学反应能力比较弱。显然，材料的耐腐蚀性是相对的，绝对的耐腐蚀材料实际上是不存在的。一般认为，腐蚀速度低于1毫米/年的金属材料，就属于耐腐蚀材料[6]。非金属材料的耐腐蚀性，还没有统一的评价标准，通常采用视觉观察、重量或体积变化、物理力学性质等的变化来评定。同时，材料的耐腐蚀性也是有条件的，一定的材料只适用于一定的条件，如介质的种类、浓度、温度、压力等等。

材料的防腐蚀效果与材料的施工质量，有着密切的关系。材料的选择和正确的施工方法的掌握，总是不可分割的。同一种材料，由于施工质量不同，其防腐蚀效果往往差别很大。

2．革新生产工艺与准确控制作业条件

根据现有的防腐蚀技术和物质条件，改革工艺流程或者工艺条件，是与耐腐蚀材料的选择具有同等重要意义的防腐蚀措施。因为材料的耐腐蚀性具有条件性，作业条件的准确控制和生产操作规程的严格遵守，对于耐腐蚀材料所具有的性能的有效发挥是十分重要的。因此，为了搞好防腐蚀工作，必须高度重视防腐蚀知识的普及、不断壮大防腐蚀技术队伍和提高生产与技术管理水平。

3．设计合理的设备结构与配置

合理的设备结构与配置，可以消除设备内部腐蚀介质的局部停滞、浓度过高或者过热等现象，从而有利于延长设备的使用寿命。例如，氯化冶金中排风机的配置安装，对防腐蚀效果就具有一定的影响。排风机出口朝下可以避免腐蚀性液体介质积聚在风机内；根据收尘系统温度与压力的分布情况，将钢制而未作防腐蚀处理的排风机，配置于温度高于炉气露点温度的地方，也可避免盐酸及氯化物溶液对钢结构的腐蚀。必须指出，为了避免耐腐蚀材料的非作业破坏、充分发挥材料的防腐蚀效果，设备安装质量的保证，也是在设备投入生产运转以前防腐蚀工作中不可忽视的一个方面。

4．电化学保护

根据金属在电解质溶液中的电化学腐蚀机理，在被保护的金属表面上施以外部直流电，使之进行阳极极化(所谓阳极保护)或阴极极化（所谓阴极保护），可以阻滞金属电化学腐蚀反应的进行，从而保护金属构件，使之免被腐蚀破坏。这种较为新颖的防腐蚀方法，目前在化学工业及造船工业中已得到有效的应用。

5．添加缓蚀剂

在腐蚀介质中添加少量的某些有机物或无机物，能够降低金属的腐蚀速度，甚至使金属的腐蚀趋于停止，这种添加物称为缓蚀剂。但缓蚀剂具有很强的选择性，一种缓蚀剂只能适用于一定的介质，对于另外一种介质，它可能完全无效甚至有害。此外，应注意的是缓蚀剂的加入不能有碍于工艺过程的进行。

以上五类防腐蚀方法中，对于氯化冶金而言，目前仅限于采用前三类，其中又以第一类方法，即耐腐蚀材料的选择最为常用。因此，我们以下讨论的氯化冶金设备的防腐蚀，主要是介绍有关氯化冶金设备防腐蚀材料的选择问题。

第三节　设备防腐蚀材料的选择

一、材料选择的基本原则

防腐蚀材料的选择，既要技术上先进，又要经济上合理，大

体来说，应该考虑以下几方面的因素：

1．材料的化学稳定性、耐温性、导热性、耐压耐磨性等性能，必须满足工艺及设备操作条件的要求。

2．材料价格低廉。当然，如果有的材料性能特别优越，选用后可以大大延长设备的使用寿命，那么，即使一次投资比较高，从长远考虑，在经济上也可能是合理的。

3．材料来源广泛。应该尽可能选用本地区能够供应的材料。

4．材料应该便于施工。除了某些标准的设备、零部件或少量的需要特殊施工条件的材料以外，大量的材料施工问题，应该立足于使用现场能够动手解决。

5．此外，材料施工劳动条件要好，施工周期短，便于检修和不易损坏等。

正确地选用防腐蚀材料，是需要认真对待的工作，应该根据以上各方面的因素，综合分析比较，权衡利弊，正确选择。

二、氯化冶金主要设备防腐蚀材料的选择

氯化冶金的方法很多，不同工艺流程或即使在同一工艺流程中，所涉及到的设备都是很多的，以下仅按氯化冶金的作业条件，将主要设备大体上归结为十个类型，分别介绍它们的防腐蚀材料的选择。

1．氯化炉

如前所述，在高温的含氯介质中，金属的耐腐蚀性是有限的。不锈钢虽然是一种较好的高温耐腐蚀材料，可以承受低氯含量气体介质的侵蚀，但是它的高温热强度毕竟有限，容易变形，而且价格较高，因此也不可能单独作为一种设备结构材料用于氯化炉。工业规模的氯化炉，目前都采用耐火材料作为衬里。另一方面，由于金属氯化物的易熔性和高挥发性，即使是高温氯化过程，实际上所需要的作业温度也不会太高，大多数情况下，作业温度约为 1000℃左右，很少超过 1200℃，在这样的温度条件下，硅酸钙及铝硅酸钙都很难参与氯化反应，用砌筑一般冶金炉的粘

土砖及半硅砖作为氯化炉的内衬，可以满足要求。

使用固体氯化剂的高温氯化焙烧炉(如回转窑、竖炉)，由于气体介质的含氯量和压力不高，常用普通粘土砖作内衬，用一般粘土质胶泥砌筑。高温区的砌砖有时候使用高强度磷酸盐胶泥。

使用高浓度氯气作为氯化剂的我国某厂生产四氯化钛的沸腾炉，为了防止炉壳的腐蚀，在炉壳内表面涂刷一层厚约 5 毫米的水玻璃-辉绿岩粉耐酸胶泥。防腐层里面是一层厚 10 毫米的石棉板保温层。炉子内衬为根据炉型尺寸订制的半硅砖。半硅砖的砌筑采用长石粉（硅石粉）-水玻璃胶泥，长石粉与水玻璃的比例为 2:1，以水玻璃用量的 15～17%氟硅酸钠作为促凝剂。施工时胶泥要随用随配。炉子衬里半硅砖与石棉板之间为一层厚 60 毫米的捣固层。捣固层的配料为：长石粉 41%、水玻璃 34%、半硅砖粒(1～5 毫米)25%，促凝剂氟硅酸钠的加入量也是水玻璃用量的 15～17%。捣固层也可以采用磷酸盐耐火混凝土。氯化炉的炉盖，一般也是用以上捣固材料捣制而成的。

生产氯化镁的氯化电炉，炉壁内衬为半硅砖。为了防止氯化物熔体的渗漏，炉底的衬里为高密度粘土砖。砌砖胶泥均用长石粉加水玻璃和氟硅酸钠调制。炉顶的结构用磷酸盐耐火混凝土捣固。

有的氯化炉(如稀土矿物原料的氯化电炉)采用碳块或碳化硅砖作为炉子的内衬。

当然，氯化炉对内衬砌砖的要求都非常严格，砖缝一般不能大于 1 毫米，以防氯化炉气或熔体渗漏。

氯化冶金中氯化炉的腐蚀，一般来说，并不是很突出的问题。以上有关的内衬耐火材料、隔热材料、捣固材料及其施工规范，可参阅有关的工业炉手册。

2．高于露点温度的炉气净化及收尘设备

根据含氯气体介质对钢铁材料腐蚀的特点，当炉气的氯气与氯化氢气体浓度较低而氧或水蒸汽的含量较高时，钢铁材料可以在较高的温度条件下使用。因此，一般的氯化焙烧过程，高于露

点温度的炉气通道及干法收尘设备，通常都采用普通钢铁材料制作。生产实践表明，这类钢结构设备的损坏，其原因多半不是含氯介质腐蚀的结果，而高温氧化和含尘气体的冲刷磨损，往往是主要的。当然，必须注意的是当设备停止运转的时候，应该尽可能及时清除沉积下来的氯化物烟尘，否则因为氯化物会吸湿水解，容易造成低温下盐酸对设备的腐蚀破坏。

为了避免高温氧化和含尘气体冲刷对设备的破坏，而且考虑到普通钢材的高温机械强度有限，还可以采用耐火材料作为这一类设备的衬里。例如，大型沉降室通常都用耐火砖作为内衬。此外，在许多情况下，还力求使金属氯化物不要过早冷凝而与机械矿尘一起沉降，或者使共存的多种金属氯化物实现分段冷凝的目的，耐火材料衬里的设备结构，还兼有使炉气保温、调节温度的作用。例如，我国某厂四氯化钛的生产过程中，沸腾炉炉气出口管道、第一隔板收尘器、第二隔板收尘器的前半部，均在钢结构内壁捣固一层厚度为 50 毫米的耐热保温防腐层。捣固材料是由 80% 的长石碎块和 20% 的辉绿岩粉加水玻璃和氟硅酸钠调制而成的。第二隔板收尘器后半部和第三隔板收尘器，由于作业温度已低至 120～150°C，而且铁、铝氯化物已基本上被前面的收尘设备捕集下来，因此，这部分设备的内壁无需保护。

氯化冶金的这一类设备，其防腐蚀问题比较容易解决。

3．低于露点温度的氯化炉气净化收尘设备

氯化炉气的露点决定于其中的水分含量。炉气的水分含量越高，露点温度也高。因此，炉气的水分含量对设备防腐蚀材料的选择影响极大。

四氯化钛生产过程中，为了避免四氯化钛水解，工艺上严格控制入炉固体与气体原料的水分含量，因而排出的炉气含水量很低，炉气本身的露点温度也很低，即使炉气中四氯化钛与氯化氢含量比较高，它们也不容易与冷凝水反应产生盐酸。这种炉气在低温下对金属的腐蚀性并不很大，允许用普通钢板制作四氯化钛的捕集装置，包括四氯化钛淋洗塔和列管冷凝器。当然，十分重

要的是需要对整个捕集系统保证严格的密封，避免吸入湿空气，保持炉气具有较低的露点温度。

但是，大多数的情况是氯化炉气的水分含量都比较高，尤其当采用湿法收尘装置时，炉气用水、氯化物溶液或石灰乳喷淋以后，其中的水蒸汽含量很快达到饱和状态。随着温度的降低，水蒸汽很易冷凝。此时氯化氢、氯气、金属氯化物均会与水反应形成盐酸，而盐酸及氯化物溶液对金属的腐蚀强烈，一般的钢铁材料便不可能适用了。因此，这类设备的防腐蚀材料，宜用非金属材料，或钢结构非金属材料衬里。常用的非金属材料是硬聚氯乙烯塑料和橡胶。

硬聚氯乙烯塑料和橡胶的共同缺点是耐温性较差。硬聚氯乙烯塑料只耐 60°C 的温度；橡胶也只能在低于 70°C 的温度下长期使用。因此，使用这两种材料作为这一类设备的防腐蚀材料时，重要的前提，是需要应用高效率的冷却降温收尘设备，将炉气温度降低到 70°C以下。

地信网论坛

硬聚氯乙烯塑料在允许的温度下，除了发烟硫酸、浓度＞50%的硝酸等强氧化剂外，可耐大多数酸、碱、盐类、碳氢化合物（芳香族碳氢化合物如苯、甲苯以及氯代碳氢化合物如二氯乙烷等除外）和有机溶剂（酮类除外）等介质的腐蚀，尤其对中等浓度酸碱介质的耐腐蚀性最好。在我国氯化冶金生产中，这样一类低温炉气净化收尘设备，例如黄铁矿烧渣中温氯化焙烧的收尘文丘里管后汽液分离器、湍动吸收塔、二氧化硫吸收塔，高温氯化焙烧的低温文丘里管及汽液分离器、湍动吸收塔，四氯化钛生产尾气的石灰乳洗涤塔，直径 1 米高 60 米的氯化离析回转窑尾气排放烟囱等等，均是用硬聚氯乙烯塑料板整体加工成型制作的，使用效果良好。国产标准硬聚氯乙烯塑料型材，包括板、管、棒、焊条等，见表 6-1 至 6-4。

橡胶在允许使用温度下，除了强氧化剂和有机溶剂（如苯、二硫化碳、四氯化碳）外，对大多数的无机酸、有机酸、各种盐类、醇类等介质，都是耐腐蚀的。用于防腐蚀的橡胶，以天然胶为主

表 6-1　　硬聚氯乙烯塑料板规格(HG 2-62-65)

公称厚度 毫米	厚度公差 毫米	平均重量 公斤/平方米	公称厚度 毫米	厚度公差 毫米	平均重量 公斤/平方米
2.0	±0.3	2.96	7.5	±0.75	11.10
2.5	±0.3	3.70	8.0	±0.8	11.84
3.0	±0.3	4.44	8.5	±0.85	12.6
3.5	±0.35	5.18	10	±1.0	14.8
4.0	±0.4	5.29	12	±1.2	17.8
4.5	±0.45	6.66	13	±1.3	19.2
5.0	±0.5	7.40	14	±1.4	20.7
5.5	±0.55	8.14	15	±1.5	22.2
6.0	±0.6	8.88	16	±1.6	23.7
6.5	±0.65	9.62	17	±1.7	25.2
7.0	±0.7	10.04	20	±2.0	29.6

注：还有一些厂生产规格以外的板材，厚度达60和80毫米。

表 6-2　　硬聚氯乙烯塑料管规格(HG 2-63-65)

公称直径 毫米	外径 毫米	外径公差 毫米	轻型管			重型管		
			壁厚 毫米	壁厚公差 毫米	重量 公斤/米	壁厚 毫米	壁厚公差 毫米	重量 公斤/米
8	12.5	±0.4	—	—	—	2.25	±0.3	0.10
10	15	±0.5	—	—	—	2.5	±0.4	0.14
15	20	±0.7	2	±0.3	0.16	2.5	±0.4	0.19
20	25	±1.0	2	±0.3	0.20	3	±0.4	0.29
25	32	±1.0	3	±0.45	0.38	4	±0.6	0.49
32	40	±1.2	3.5	±0.5	0.56	5	±0.7	0.77
40	51	±1.7	4	±0.6	0.88	6	±0.9	1.49
50	65	±2.0	4.5	±0.7	1.17	7	±1.0	1.74
65	76	±2.3	5	±0.7	1.56	8	±1.2	2.34
80	90	±3.0	6	±1.0	2.20	—	—	—
100	114	±3.2	7	±1.0	2.30	—	—	—
125	140	±3.5	8	±1.2	4.51	—	—	—
150	166	±4.0	8	±1.2	5.60	—	—	—
200	218	±5.4	10	±1.4	7.50	—	—	—

注：管子长度4±0.1米；轻型管常温下使用压力≤6公斤/厘米^2；重型管常温下使用压力≤10公斤/厘米^2。

地信网论坛 BBS.3S001.COM 顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

表 6-3　　硬聚氯乙烯塑料棒的规格

直径，毫米	20	22	25	27	30	33	36	40	45
直径公差，毫米	±1.2	±1.2	±1.2	±1.2	±1.5	±1.5	±1.5	±2.0	±2.0
重量，公斤/米	0.464	0.561	0.725	0.846	1.044	1.263	1.503	1.856	2.349

注：标准长度为 1.5 米。

表 6-4　　硬聚氯乙烯塑料焊条规格

直　径，毫米	2	2.5	3	3.5	4
直径公差，毫米	±0.3	±0.3	±0.3	±0.3	±0.3

注：长度<500毫米；有的厂还生产双焊条，规格为ϕ 1.5×2、ϕ 2×2、ϕ 2.5×2、ϕ 3×2 四种。

要原料经硫化处理而成，按加入的硫黄分量不同而有硬橡胶、软橡胶和半硬橡胶之分。硬橡胶比软橡胶的耐腐蚀性更好，与金属的粘结力和抗气体渗透性较强，氯化冶金常用牌号为 509、402。软橡胶的优点是耐磨性、抗冲击性较好，可选用 41410、9064 等牌号。可选用的半硬橡胶牌号为 407。采用橡胶作为设备内衬时，必须选用相应的胶料，并用溶剂汽油调制成浓度为 1:8～1:10 的胶浆作为粘合剂。硬橡胶、半硬橡胶与金属贴合用 9066#胶料；软橡胶与金属粘合用 7038#胶料；软橡胶与硬橡胶板粘结时，须在硬胶板上刷 2 遍硬胶板用的胶料，再刷一遍软胶板用的胶料，软胶板上刷 2 遍软胶板用的胶料，然后粘贴。橡胶衬里施工方法一般为手工粘合，但最后需要在专门的设备——硫化釜内进行硫化处理。我国黄铁矿烧渣高温氯化焙烧半工业试验，用半硬橡胶作为冲击式收尘器槽体的内衬，取得较好的防腐蚀效果。国外黄铁矿烧渣高温氯化焙烧的工业生产，其湿法收尘系统的设备均以橡胶作为一种主要内衬材料。高温炉气冷却塔的低温(～70°C)部分采用复合衬里，即以橡胶作为与钢壳粘合的底层，其上再衬碳

化硅砖。温度低于70°C的所有收尘设备，如湍动吸收塔、电除雾器壳体、喷淋溶液的空气冷却塔，均为钢结构内衬橡胶。

氯化冶金这类设备的防腐蚀材料选择问题，也是不难解决的。由于塑料比橡胶来源广、价格低、易于加工成型，而橡胶又是重要的战备物资，因而以用塑料更为合理。这类设备若用钢结构以有机涂料作内衬，则由于涂层较难承受高速含尘气体的冲刷，复杂的设备，其涂层施工质量又较难保证，所以也不如使用塑料优越。但是，对于温度稍高(如70～100°C)的设备接合管道，采用有机涂料（例如环氧树脂涂料）内衬防腐，是比较合适的。有关涂料的使用问题，下面再作介绍。

4．高温至低温过渡区段的氯化炉气净化收尘设备

如上所述，为了保证炉气温度降低至70°C以下，以便于设备的防腐蚀处理，必须采用炉气冷却降温设备。而且，对于高温氯化挥发焙烧来说，为了确保金属氯化物的回收效率，不允许它们过早或分散地冷凝沉降，这种冷却降温设备还具有集中捕集氯化物的作用，因而是湿法收尘系统的一种主体设备。这类设备的实例，有我国黄铁矿烧渣中温氯化焙烧生产中使用的高温文丘里管、高温氯化焙烧半工业及工业试验中采用的冲击式收尘器、回转窑氯化离析工业生产中采用的炉气湍动吸收塔、国外黄铁矿烧渣回转窑高温氯化焙烧生产中采用的高温炉气淋洗塔等等。这几种设备的结构虽然各不相同，但是它们的作业条件具有一些共同的特点：即设备进口的炉气温度相当高；炉气经喷淋介质(氯化物-盐酸溶液或水）淋洗后温度急剧下降，同一设备内温差很大；既受到高温含氯含尘气体介质的冲刷与腐蚀，又受到氯化物-盐酸溶液介质的腐蚀。因此，这类设备的防腐蚀难度较大，是氯化冶金设备防腐蚀的薄弱环节。为了解决这个问题，我国开展了广泛的试验研究工作，研究结果表明，石墨是一种较为优越的耐腐蚀材料。

石墨具有耐腐蚀、导热性好、耐温度急变、比重小，便于机械加工等优异性能。国内现用的文丘里管（ϕ 200毫米、外喷式）

和冲击式收尘器的冲击管，均采用了电极石墨（即人造石墨）经机械加工制成，这两种设备的长时间运转使用结果，证明是可靠的。我国回转窑氯化离析炉气的湍动吸收塔(炉气进口温度200～300℃，用水喷淋)，采用厚度为10毫米的电极石墨块作为塔体高温部位的内衬（用环氧胶泥粘结），也取得了较好的防腐蚀效果。当然，由于石墨的机械强度较低、性脆，采用石墨整体加工成型较大的设备时，其机械强度的适应性问题，尚有待于进一步研究。

上述国外应用的高温(～650℃)氯化炉气淋洗塔，其防腐蚀问题也是采用了碳质材料后才得到解决的，所用的碳质材料是碳化硅砖。该设备均采用复合衬里。塔体低温(～70℃)部分，是在钢壳内衬橡胶再衬碳化硅砖；塔体的高温部分，是在钢壳内衬2毫米厚的钛-钯合金再衬碳化硅砖。橡胶和钛-钯合金衬里层的作用，在于防止腐蚀介质的渗透。处于塔内的氯化物-盐酸溶液的喷头，是用金属钛制作的。

当然，用金属钛板作为这类设备的防腐蚀材料，也是可行的。我国某氯化离析车间的一个系列，选用了厚度为2.5毫米的钛板作为尾气湍动吸收塔高温部位和塔内栅板的结构材料，取得了较好的防腐蚀效果。此外，该车间的另一系列，还采用厚度为250毫米的花岗岩块，以环氧胶泥堵缝，砌筑湍动吸收塔的整个塔体，其防腐蚀效果也比较好。

氯化冶金这一类设备防腐蚀问题的解决，近年来已取得了重要的进展，但上述防腐蚀材料使用的技术经济合理性，还有待于深入研究和比较。

5．排风机

对于生产车间废气和酸雾的排除，一般可选用经过防腐蚀处理（有机涂料涂覆）的轴流式通风机和塑料离心通风机。后者采用硬聚氯乙烯塑料型材加工焊制而成，其产品性能规范，基本上和钢制4-62-1型离心通风机相近，以叶轮直径分号。目前，塑料风机最大为10号(叶轮直径1000毫米)。塑料风机规格和性能列于表6-5。

表 6-5　　4-62 型塑料离心通风机性能

型号	风量 米³/小时	风压 毫米水柱	电机 型号	电机 功率，千瓦	转数 转/分
3	990～2270	124～65	JO 32-2 JO₂ 21-2	1.0 1.5	2900
	510～950	30～20	JO 32-4 JO₂ 31-4	1.0 1.1	1450
3½	800～1770	42～22.5	JO 32-4 JO₂ 21-4	1.0 1.1	1450
4	1300～2750	57～31	JO 41-4 JO₂ 31-4	1.7 2.2	1450
4½	1850～4100	72～38.5	JO 41-4 JO₂ 31-4	1.7 2.2	1450
5	2350～5800	91～48	JO 41-4 JO₂ 31-4	1.7 2.2	1450
5½	3520～7380	106～56	JO 42-4 JO₂ 31-4	2.8 2.2	1450
6	4100～10000	130～70	JO 51-4 JO₂ 42-4	4.5 5.5	1450
7	6500～16000	177～95	JO 62-4 JO₂ 52-4	10 10	1450
	4350～10400	78～41	JO 51-6 JO₂ 41-6	2.8 3	960
8	6400～15700	101～55	JO 52-6 JO₂ 51-6	4.5 5.5	960
	4800～11800	57.3～31	JO 62-8 JO₂ 52-8	4.5 5.5	730
9	9200～22200	129～68	JO 62-6 JO₂ 61-6	7 10	960
	6800～16500	74～39	JO 62-8 JO₂ 52-8	4.5 5.5	730
10	12500～30500	159～85	JO 72-6 JO₂ 52-8	14 17	960
	9400～23000	90～49	JO 63-8 JO₂ 61-8	7 7.5	730

注：产品性能各厂有所不同，但基本上与表列相近。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

低压收尘系统，例如四氯化钛生产的收尘系统，也可以采用塑料离心通风机。

一般的湿法收尘系统，因系统压力降较大，必须用抽力更大的钢制离心风机，并进行防腐蚀处理。氯化冶金收尘系统排风机的防腐蚀问题，近年来已得到了较好的解决。国内外通过试验和生产实践的结果，均主张用橡胶作为排风机机壳的衬里。排风机的叶轮，由于处在高速旋转状态，要求结构材料具有较高机械强度并耐盐酸酸雾及氯化物的腐蚀，因而用钛制作是较为理想的。国外黄铁矿烧渣高温氯化焙烧工业生产所用的排风机，机壳衬胶，叶轮用钛制作，取得很好的防腐蚀效果。国外某钛氯化冶金工厂的排风机，用钛材制作风机轴套、轴、叶轮，使用两年后仍然保持完好状态[4]。国内现用排风机的叶轮，是钢结构用环氧树脂或酚醛树脂涂料作防腐保护，对涂层施工质量要求严格。我国黄铁矿烧渣中温氯化焙烧生产车间二氧化硫吸收前后的两段排风机，多年来均用壳体衬胶、叶轮环氧树脂涂覆的办法进行防腐，最近已将二氧化硫吸收前的排风机叶轮改用钛制作。我国黄铁矿烧渣高温氯化焙烧半工业试验的排风机叶轮，是以涂覆八层酚醛树脂涂料(参见表 6-13 配方 I）进行防腐蚀处理的。

6．输送氯化物-盐酸溶液的管、阀和泵

常用的输送溶液的管、阀为标准的硬聚氯乙烯塑料管（见表 6-2）和阀门(见表 6-6)，也可用聚丙烯塑料管件和阀门。

当溶液或矿浆的温度较高，硬聚氯乙烯或聚丙烯塑料不能适应时，可选用石棉酚醛塑料的标准管、阀制品（见表 6-7、6-8)。石棉酚醛塑料是以酚醛树脂为粘结剂、以石棉(主要为青石棉)为主要填料制成的一种热固性塑料。它的突出优点是耐温性好，使用温度范围是－30～＋130℃。在氯化冶金的常见溶液介质中，不管浓度多高，它都很稳定。但它的缺点是脆性大、不能焊接，供应较难，单位重量的管子价格较硬聚氯乙烯高 50%。这种塑料的生产以及管件制品外形、安装等方面，与陶瓷制品颇为相似。

输送温度较高的溶液，也可用陶瓷管、阀。耐酸陶管耐温

表 6-6　　硬聚氯乙烯塑料阀门规格

阀门名称	公称直径，毫米
带螺纹45°角形截止阀	25　32　40　50
隔膜阀	65　80

表 6-7　　石棉酚醛塑料直管尺寸与重量

公称直径，毫米	内径，毫米	凸缘外径，毫米	管壁厚度，毫米	重量，公斤 长度，毫米			
				500	1000	1500	2000
32	33	69	9	1.39	2.66	3.93	5.20
50	54	98	11	2.10	3.96	5.85	7.73
80	78	126	12	3.34	6.36	9.38	12.40
100	100	148	12	4.10	7.83	11.60	15.30
150	150	206	14	7.50	14.00	20.50	27.00
200	200	256	14	10.10	18.90	27.80	36.70
250	250	314	16	13.30	24.60	35.90	47.20
300	300	364	16	16.2	28.7	43.1	56.7
350	350	422	18	21.2	37.7	54.0	70.30
400	400	472	18	26.5	47.8	68.8	90.50
450	450	530	20	33.4	59.6	85.9	112.00
500	500	580	20	37.6	67.1	97.9	124.80

表 6-8　　石棉酚醛塑料旋塞与球形阀尺寸与重量

产品	公称直径，毫米	内径，毫米	凸缘外径，毫米	重量，公斤
旋塞	32	33	67	1.10
	50	54	98	2.10
球形阀	50	54	98	4.60
	80	78	126	4.95
	100	100	150	14.0

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

90°C，耐温耐酸陶管可耐 150°C 的温度。但制品性脆，不能耐温度剧变。此外，管材长度较短，安装使用不甚方便。

此外，我国化工、冶金生产早已成功地应用了玻璃钢、玻璃、钢衬玻璃和玻璃钢增强玻璃等管道，其使用经验值得氯化冶金参照。

泵，是目前氯化冶金设备防腐蚀的一个最薄弱环节，还没有得到令人满意的解决。其他工业生产常用的耐酸泵，例如塑料泵、陶瓷泵等，对氯化物-盐酸溶液的适应性很差，主要的问题是泵轴的防腐蚀处理比较困难。泵轴的防腐蚀，目前倾向于选用耐腐蚀耐磨的材料制成轴套，以避免溶液介质与钢轴的接触。国外氯化冶金生产中，泵的防腐蚀经验是，泵壳铸铁衬胶；叶轮用钛制或衬胶；轴为碳钢结构并用钛套管保护，轴套附近用高压水密封。在我国化工生产中，应用于输送盐酸溶液的玻璃钢泵和工程塑料（如聚三氟氯乙烯、聚砜或 F-46）泵，目前已在氯化冶金生产中试用。玻璃钢泵已有标准产品，例如 FS型离心泵及 WS 旋涡泵，其规格与性能列于表 6-20。这种泵的特点是，泵壳为铸铁内衬环氧玻璃钢或以玻璃钢整体压制；叶轮为整体环氧玻璃钢结构；泵轴为 45 号钢外套环氧玻璃钢；密封方式为填料密封。

7．溶液贮槽、浓密机和低温浸出槽

这几种设备在氯化冶金中颇为常用，将它们归并一类，是因为它们所接触的腐蚀介质基本相同，作业温度均在 100°C以下，因而防腐蚀方法也相类似。

应用于这类设备的防腐蚀材料是，橡胶、硬（或软）聚氯乙烯塑料和有机涂料三类。

橡胶衬里作为这类设备防腐蚀的措施，具有耐浓盐酸腐蚀、耐磨、耐渗漏等优点，施工质量也较为容易保证。但它的成本较高，材料供应也较难，因而不可能普遍应用。

硬聚氯乙烯塑料的应用较为广泛。尺寸较小的设备，可用塑料整体成型的结构。尺寸较大的设备，必须采取加固措施或者用塑料板材作为钢或混凝土结构设备的衬里。对塑料设备进行加固

的方法，目前多用“鸟笼式”加固法，即用扁钢或角钢作成可以拆卸的象鸟笼似的框架，从外部保护设备。近年来发展起来的玻璃钢加固法，是用玻璃钢整体包裹设备。这种方法可以使设备承受外部机械撞击，强度比较高。塑料衬里多用松套衬里法和螺栓衬里法。松套衬里实际上与“鸟笼式”加固法一样，只是用钢壳代替框架而已。此外，尚可用粘贴衬里法，但这种方法目前还处于试用阶段。软聚氯乙烯塑料衬里，在氯化冶金中很少应用。

有机涂料中来源最为广泛而且价廉的是沥青涂料。但作为设备内部的防腐蚀材料，很少用沥青漆料而是用沥青胶泥。例如，大型的低温渗滤浸出槽或溶液贮槽，用混凝土结构内衬沥青胶泥是最为经济的。沥青胶泥配比列于表 6-9。施工时，先将沥青熔化，搅拌脱水至不起泡，然后加入填料（滑石粉或与石英粉合用）搅拌均匀即可成为胶泥。涂抹胶泥以前，在设备表面上先稀后浓地刷上两道冷底子油。底子油是用熔融脱水石油沥青加汽油配制而成的。稀油配比为沥青：汽油＝25:75；浓油为 35:65。沥青胶泥一般要涂抹二层，每层厚度为 10～15 毫米。涂抹时用熨斗熨平，第二层一定要光滑。

设备作业温度稍高时，宜用环氧树脂或酚醛树脂涂料。

环氧树脂涂料具有良好的耐酸、耐碱腐蚀性能，耐磨性也比较好，与物体的粘着力大。这种涂料的耐温性能低于 100℃，酸、碱浓度越高，则耐温性下降。环氧树脂涂料和其他涂料，都是由成膜物质（粘结剂）、稀释剂、填料、颜料（少用）和辅助试剂（如固化剂、增塑剂、增韧剂……等）等组分组成。环氧树脂涂料的粘结剂为分子量不同的各种型号的环氧树脂；稀释剂可用丙酮、

表 6-9　沥青胶泥配方（重量比）

配方 \ 物料	石油沥青	滑石粉	石英粉
Ⅰ	1	1.8～2.2	—
Ⅱ	1	0.9～1.1	0.9～1.1

乙醇、甲苯或苯；填料有辉绿岩粉、石英粉、瓷粉、石墨粉等，它们的性能列于附表 6-10。辅助试剂用量虽少，但对涂层施工与质量影响很大。例如，固化剂的作用是促使涂层固化，其用量不能过多也不能过少，用量过高涂层变脆，过低则难保证涂层固化完全。常用的环氧树脂型号及其对应所需的固化剂用量列于表 6-11。环氧树脂涂料根据所用的固化剂种类不同而有冷固型与热固型之分。例如，使用乙二胺作固化剂的冷固型涂料，可以不经热处理固化，施工方便，但耐磨性与耐温性不及热固型涂料。热固型涂料一定要经热处理，否则极难固化。氯化冶金多用热固型环氧树脂涂料。环氧树脂涂料的配方及其热处理条件，见表 6-12。涂料施工时，必须首先将设备表面进行认真的去油除锈（多用喷砂法）处理。用环氧树脂涂料作为设备的内衬，通常涂刷，6～8 层，表面二层为不加填料的清漆。每涂刷完一层需待自然干燥后用砂纸将表面打磨，然后再涂刷下一层。全部涂刷完毕后进行热处理。

酚醛树脂涂料的耐酸性能优于环氧树脂涂料，而且耐温性也高，可耐 120℃的温度。但它不耐碱和强氧化剂（如硝酸、>10%的三氯化铁溶液）的侵蚀，而且涂层较脆、温度变化大时易开裂，

表 6-10　　几种常用填料的性能

性　　能	辉绿岩粉	石英粉	瓷　粉	石墨粉
比　　重	1.6～1.7	2.6～2.65	—	2.1
耐酸性	好	较好	较好	好
耐氢氟酸性	不耐	不耐	不耐	耐
耐碱性	好	不耐	不耐	好
耐热性	高	一般	一般	高
导热性	一般	一般	一般	好
吸水性	低	较高	较高	低
耐磨性	高	一般	一般	较差
收缩性	小	大	一般	小
价　　格	高	低	一般	较高

地信网论坛 bbs.3s001.com
原版地质论坛：http://bbs.3s001.com

与物体的粘着力低于环氧树脂。酚醛树脂是热固性的，要加热才能够固化。常用树脂型号为2130、2124、2127等。酚醛树脂涂料配方列于表6-13。衬里用的酚醛树脂涂料，一般也涂6～8层，最后二层为不加填料的青漆，每涂刷一层均要进行热处理。

表 6-11　　不同型号环氧树脂的固化剂用量

树脂型号	乙二胺	间苯二胺	邻苯二甲酸酐	顺丁烯二酸酐
6101	6～8	14～16	30～45	30～40
634	4.8～7.6	9～13	41～59	27～39
637	3.5～5	6～9	35～49	19～28
601	3～4	5～8	15～22	15～22

除了上述涂料以外，化工及湿法冶金还常用生漆作为各种槽体的防腐蚀涂层。它具有良好的耐酸性，可耐沸点温度下任何浓度盐酸的腐蚀，与物体的粘着力大，耐磨，可耐温度150℃。但生漆不耐碱和强氧化剂的腐蚀，漆膜干燥时间长，毒性大，施工时易引起人体中毒。为了克服生漆的缺点，将它脱水缩聚，用有机溶剂稀释，可以得到漆酚树脂漆。这种漆料仍然具有生漆的优点，在化工防腐蚀中有一定的应用。

涂料的防腐蚀性能决定于涂层的完整性。虽然施工完毕后通常都需要对涂层质量进行认真的检查（对钢结构设备，常用电火花发生器检查），但毕竟涂层较薄，大面积施工时，较难保证质量。此外，温度变化大或者机械碰撞等原因，也容易使涂层损坏。因此，对于温度较高、承受较大冲击、振动、摩擦等作用的槽体，涂料的使用效果往往变差。在这种情况下，上述的环氧与酚醛树脂涂料，多用下述的玻璃钢取代。

8．高温浸出槽

温度高于100℃的常压浸出槽或其他槽体，可采用的防腐蚀材料有玻璃钢、砖板衬里和耐酸搪瓷制品。

表 6-12　　环氧树脂涂料参考配方

组　　成	重　　量　　比	
	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ
环氧树脂(6101)①	100	100
间苯二胺		14～16
乙二胺	6～8	
邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)	10	
丙酮或甲苯、乙醇(稀释剂)	适量(20～30)	适量(30～35)
填料	25～30	25～30
用途	冷固型	热固型②

注：① 若以 601 树脂配冷固型涂料，固化剂常用乙二胺 3～4 份；
② 固化条件是 40℃/2 小时；按 2 小时升温 20～30℃的速度升至 150℃；最后保温 4～5 小时。

表 6-13　　酚醛树脂涂料参考配方

组　　成	重　　量　　比		
	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ	配　方　Ⅲ (86号电木漆)
酚　醛　树　脂	100	100	100
精萘　(增韧剂)	9		9
乙　醇　(无水)	25	20	20
石墨粉　(120目)	20～30	20～30	18
纯　苯　(工业)			15

注：底层的固化条件：自然干燥 4～8 小时；2～3 小时内加热至 80～90℃，保温 4 小时；1 小时内加热至 120℃，保温 8 小时；自然冷却。面层固化条件：同底层升温程序，在 120℃ 下保温 4 小时；2 小时内升温至 140～160℃，保温 16～24 小时；最后自然冷却。上述热处理程序适用于配方Ⅰ、Ⅲ；配方Ⅱ的热处理，只须在130℃下保温 8 小时。

玻璃钢又名玻璃纤维增强塑料。它是以合成树脂作为粘结剂(也称胶料)以玻璃纤维及其制品作增强材料，按各种成型方法(如手糊法、缠绕法、模压法、喷射法)制成的防腐蚀材料。它既可以作为设备的内衬，也可以成型为各种设备及零部件。玻璃钢

地信网论坛 BBS.3S001.COM
地质论坛：http://bbs.3s001.com/

因为具有可与钢相比的比强度、耐磨性而得名。玻璃钢是以所用的树脂名称命名的。例如，环氧玻璃钢意指以环氧树脂为主配成胶料。玻璃钢用的玻璃布，是厚度为0.2～0.3毫米的无捻粗纱方格布。现场衬里施工的方法是手糊法和缠绕法（如搅拌叶桨的包裹）。施工时先在经过去油除锈的设备表面上涂刷1～2层底漆（各种底漆列于表6-14）；自然干燥后若表面不平整，可用腻子（多加填料的胶料）刮平；腻子干燥后即可涂刷第一层胶料，随即贴上第一层玻璃布并压实以赶走气泡，再均匀地涂刷一层胶料使玻璃布充分浸渍，然后干燥或热处理（指热固性胶料）。第二层布的粘贴与第一层相同。玻璃布的层数视具体情况而定，一般只粘贴二层。最后一层布上的胶料固化后，将表面修整，刷上2～3层不加填料的面漆，自然干燥后进行热处理。若施工面积不大，可以不必等第一层布上的胶料固化，便可连续地贴上第二层布。

表 6-14　　玻璃钢底漆参考配方（重量比）

组　　成	配　方 1	配　方 2	配　方 3	配　方 4	配　方 5	配　方 6
环氧树脂(6101)	100	100	100		70	100
聚酯树脂(304)			10			
酚醛树脂(2130)				100	30	
酚钡树脂(2127)						20
邻苯二甲酸二丁酯		10	10			15
亚磷酸三苯酯						5
间苯二胺	14～16	14～16				
乙二胺(按100%计)			6～8		6～8	6～8
填料	20～30	20～30	20～30	20～30	20～30	
乙醇或丙酮	适量	适量	适量	适量	适量	适量

玻璃钢的耐腐蚀性与耐温性，取决于胶料。因此，常用的环氧玻璃钢耐温不高于100℃。为了适应高温槽体的作业温度要求，可选用酚醛玻璃钢（耐温＜120℃）和呋喃玻璃钢（耐温＜180℃）。这两种胶料所用的固化剂是酸性固化剂，不允许胶料与设备直接接触，一定要用其它底漆，最好选用耐温性较高（150℃）的酚醛底

漆(见表 6-14 的配方 4)。环氧、酚醛及呋喃玻璃钢所用胶料的配方，分别列于表 6-15、6-16、6-17。

呋喃玻璃钢所用的呋喃树脂，虽然耐腐蚀性和耐温性都较为优越，但工艺性差，粘合力较低，所以单独使用很少，多半是与其它树脂混合成为所谓改性树脂使用。表 6-18 与 6-19 分别列出了用环氧树脂改性的酚醛玻璃钢与呋喃玻璃钢胶料的参考配方。

表 6-15　　环氧玻璃钢参考配方(重量比)

组　　分	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ	配　方　Ⅲ
环氧树脂(6101)	100	100	100
聚酯树脂(304)*	10	—	—
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	10～15	—
间苯二胺	14～16	14～16	—
乙二胺(按100%计)	—	—	6～8
填料	25～30	30～40	30～40
丙酮或乙醇(稀释剂)	15～20	10～15	20～30
备注	加热固化	加热固化	常温固化

* 聚酯树脂起增韧剂作用，使表面光滑。与环氧树脂和邻苯二甲酸二丁酯预先加热(40～50℃)混合备用。

表 6-16　　酚醛玻璃钢参考配方(重量比)

组　　分	配　　比
酚醛树脂(2130)	100
桐油钙松香(增韧剂)	10
苯磺酰氯(固化剂)	6～8
填　　料	20～25
乙　　醇	适量(15～20)

注：固化条件为常温干燥一天后，40～130℃/48小时；或40～60℃/4小时，60～80℃/8～12小时。

表 6-17　　呋喃玻璃钢参考配方(重量比)

组　　成	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ
呋喃树脂	100	100
苯磺酰氯	6～8	10～14
填料(辉绿岩粉)	20	适量
乙　　醇	20	适量

注：固化条件为自然干燥后，升温至80～100℃/8小时。

表 6-18　　环氧-酚醛玻璃钢参考配方(重量比)

组　　成	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ
环氧树脂(6101)	80(70)	80(70)
酚醛树脂(2130)	20(30)	20(30)
聚酯树脂(304)		10
间苯二胺	14～16	14～16
邻苯二甲酸二丁酯	10～15	10
填料	20～30	20～30
丙酮(或乙醇)	20～30	10～15

表 6-19　　环氧-呋喃玻璃钢参考配方(重量比)

组　　成	配　方　Ⅰ	配　方　Ⅱ	配　方　Ⅲ
环氧树脂(6101)	30	30	50
呋喃树脂	70	70	50
亚磷酸三丁酯	10	10	
邻苯二甲酸二丁酯		10	10
乙二胺		6～8	
多乙基多胺	10		10
填料	30～50(石墨粉)	30	适量
乙醇(或丙酮)	适量	适量	适量

地信网论坛 BBS.3S001.COM
资源地质论坛：http://bbs.3s001.com/

玻璃钢的种类很多，其应用已相当广泛，不少的化工与冶金工厂已有成功的经验。

砖板衬里是工业生产设备防腐蚀的一项重要措施。所采用的砖板材料有辉绿岩铸石板、耐酸陶瓷砖和不透性石墨板。氯化冶金常用而十分有效的是辉绿岩铸石板。

辉绿岩铸石的主要成分为二氧化硅。它具有很好的耐磨性和化学稳定性，除氢氟酸、热磷酸和熔融碱以外，对常见的酸、碱、盐的耐腐蚀性极好。用水玻璃胶泥粘贴铸石板作为钢或混凝土设备的内衬，最高使用温度一般为190°C，超过此温度则要求作业条件稳定，温度变化不能太大。铸石的缺点是脆性大，不宜承受重物冲击；导热性差，不能耐温度急变。我国的铸石产品，已有标准的板、管材。板材厚度为15至100毫米；管材公称直径最小为25毫米，最大为300毫米。有的铸石制品厂还可以制造各种异形板和锥形管，以便用来衬贴不同槽体和槽体的不同部位。

铸石衬里设备的使用寿命，与胶泥的配制和施工质量有着极大的关系。常用的胶泥是水玻璃胶泥，由水玻璃(粘结剂)与氟硅酸钠(固化剂)和填料按附表6-21所列比例拌合而成。填料多半是用辉绿岩粉，也可以用石英粉。要求所用的水玻璃模数(SiO_2克分子数/Na_2O克分子数)为2.6～2.8，比重1.38～1.42。氟硅酸钠水分含量不高于1～1.2%，纯度不低于95%，粒度为－100目。辉绿岩粉的粒度也为－100目，应预先干燥。胶泥配料时要称量准确，拌合温度不得低于10～15°C，随用随配，宜在20分钟内将一批胶泥用完。施工时，设备的待衬表面不应有2.5毫米的局部凹凸处，要光滑而干燥，一般采用喷砂法除锈去油污，再用丙酮或汽油洗净，晾干后打底层。打底层的方法是，先涂刷一层厚约1毫米的薄涂料，自然干燥8～12小时后用电炉或煤炉保温(40～60°C)养护。薄涂料干固后，用灰刀刮一层厚约3毫米的厚涂料，要求涂层平整，折角处有弧度，自然干燥一天后，在40～60°C下保温养护12～24小时。衬板时，板材要干净。第一层板与厚涂料

地信网论坛 BBS.3S001.COM

之间厚约 10 毫米，胶泥要饱满，板缝不得大于 1～3 毫米。衬板时一般先衬接管与孔，再衬底然后自下而上地衬壁。第一层板衬完后，自然干燥一天，再加热养护 48 小时(40℃/24 小时，60℃/24 小时)。第二层板衬贴前，先在底板上涂一层薄涂料，涂料干固后按上述方法衬贴，两层板之间板缝要错开。铸石板全部衬好后，在 40～60℃ 下养护 2～3 天。衬里质量的检查，常用小锤轻敲和用 5～10 倍的放大镜查看，如果有中空、起壳或裂纹等现象，应该过细地修补。完好的衬里最后还需要进行酸处理，目的是提高衬里的耐水性和稳定性。酸处理的方法是，用浓度为 30% 的硫酸涂刷 3～4 次，每次间隔 8～12 小时；每次涂刷前，必须将板缝析出的白色结晶物刷去。酸处理是一项不容忽视的施工环节，只有当槽体作业介质为浓酸的时候，才可以不必进行酸处理而直接投产使用。此外，为了防止水玻璃胶泥的渗漏，施工时常常采用酚醛或环氧胶泥勾缝。当然，最好是采用以玻璃钢或橡胶作底层的复合衬里。

氯化冶金中的盐酸浸出过程，有时也采用耐酸搪瓷反应罐。除了氢氟酸、热浓碱以外，耐酸搪瓷的化学稳定性是比较好的，但搪瓷制品的耐温度急变性较差。国产的蒸汽夹套加热耐酸搪瓷反应罐，使用压力≤2.5 公斤/厘米^2，夹套内压力≤6 公斤/厘米^2；使用温度范围是－30～＋270℃。操作时加热与冷却应该缓慢。夹套反应罐的标准产品，最小容积为 50 升，最大达 5000 升。这种设备的使用效果，与设备制造质量有很大的关系。

9．过滤设备

过滤设备繁多。氯化冶金目前采用的过滤设备，绝大多数是板框压滤机和离心过滤机，有的单位已开始采用微孔管式过滤器。

板框压滤机的防腐蚀可以用木材作结构材料，即用木料制成压滤机的滤板与滤框。但木材的使用周期有限，因此近年来多用衬胶防腐，亦即以碳钢制成滤板与滤框的骨架，然后用橡胶模压而成。这种压滤机通常称为胶质压滤机。胶质压滤机对于盐酸、

氯化物溶液的适应性较好。

离心过滤机也可以用衬胶防腐。但更为简单而经济的方法，是以环氧或酚醛树脂涂料作为防腐蚀材料。

微孔管式过滤器的微孔过滤管，其材质有刚玉、塑料、石英及陶土等。但根据机械强度、耐温性及耐腐蚀性等因素的综合考虑，以用刚玉微孔过滤管为宜。刚玉管本身可耐盐酸和以氯气饱和的盐酸溶液的腐蚀。管式过滤器的筒体防腐蚀方法，可用衬胶或衬环氧玻璃钢。国内现用的 34 米^{2}的管式过滤器，其筒体采用橡胶复合衬里防腐，底层为 1.5 毫米厚的硬橡胶，面层为 3 毫米厚的软橡胶。目前的管式过滤器有暗流下出液与明流上出液两种类型。暗流下出液型过滤器，用以紧固多节过滤管的拉杆是以橡胶包裹防腐，但与含氯离子滤液接触的丝杆头和紧固螺帽，需要用含 Cr 14～16%、Mo 14～16%的镍基铬钼合金制造。明流上出液型的过滤器，紧固拉杆和压盖只需衬胶防腐而不必使用特殊的合金材料。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

此外，用于其他工业生产的钛管过滤器，耐腐蚀性能较好，也可考虑在氯化冶金中试用。

10．热交换设备

上述的炉气净化收尘设备，具有使炉气冷却降温的作用，可视为一种热交换设备。这里所讨论的热交换设备，主要是指氯化冶金中溶液介质的冷却器和加热器。

高温氯化挥发焙烧湿法收尘循环吸收液的冷却，是工艺上一个很重要的问题。现用的冷却设备可归结为直接汽化冷却与间接传热冷却两类。直接汽化冷却设备，如溶液大面积自然蒸发冷却，溶液喷射冷却和鼓风冷却等设备，其防腐蚀材料不涉及到材料本身的传热效能，只需要能够耐一定温度下的溶液介质的腐蚀，因而可以根据具体条件，从以上已经述及到的耐腐蚀材料中选取。对于间接传热冷却设备来说，其结构材料既要能耐腐蚀，又需要具有较高的传热性能。比较优越的材料是不透性石墨。石墨冷却器在化工生产中应用广泛，可以作为氯化冶金的借鉴。此

外，以石墨粉作填料的环氧或酚醛树脂涂料，也可以作为钢结构冷却器的防腐蚀涂层。当温差不太大时，还可以选用搪瓷。例如，有的单位采用搪瓷的无缝钢管制成管式冷却器。

各种反应槽中的加热盘管，是应用相当广泛的一种热交换设备。这种加热器的防腐蚀方法，目前多半是以生漆、酚醛树脂涂料(以石墨粉作填料)、搪瓷等作为钢结构的防腐蚀外衬。当然，用钛管制作加热器是比较可靠的。国外钛制化工设备中，热交换器是一项重要的用途。虽然钛的热传导率比较低，和不锈钢大致相同，但由于可以用薄壁管材，因而从传热效率或从经济上考虑仍然有利[4]。

以上讨论的，只是氯化冶金中较为常见的设备及其防腐蚀材料的选择问题，在每一类设备中，我们也只是着重介绍了比较常用的防腐蚀材料。实际上，许多材料(例如硬聚氯乙烯塑料、玻璃钢和钛)都具有一专多能的性质，它们的适应性是很广泛的。因此，每一种设备的最合理的防腐蚀材料的确定，都应经过全面的分析研究。

BBS.3S001.COM

表 6-20　　环氧玻璃钢泵性能

型号	流量 米³/时	扬程 米	转数 转/分	电机功率 千瓦
25 FS-4-16	3.6	16	2960	1.5
25 FS-4-16 A	3.27	12.5	2960	1.5
50 FS-6-25	14.4	25	2960	3.0
50 FS-6-25 A	13.1	20	2960	3.0
65 FS-6-40	28.8	39.5	2960	10
65 FS-6-40 A	26.2	32	2960	10
80 FS-9-38	54	38	2960	13
80 FS-9-38 A	49.1	30.5	2960	13
100 FS-12-37	100.8	36.5	2960	17
100 FS-12-37 A	91.8	20	2960	17
WS 1/16	1	16	2960	10

表 6-21　　水玻璃胶泥参考配方(重量比)

配方 \ 组成		辉绿岩粉	氟硅酸钠	水玻璃
I	薄涂	100	12	90
	厚涂	100	7	45～50
	胶泥	100	5～6	38～40(冬天),37～38(夏天)
II	薄涂	100	15	100
	厚涂	100	10.5	70
	胶泥	100	5	38

注：以上表 6-1 至 6-21 的内容，摘自参考资料[5]与[6]。

本章主要参考资料

[1] 氯碱生产的腐蚀与防腐编写组，氯碱生产的腐蚀与防腐，中国工业出版社，1965 年。

[2] J. of The Iron & Steel Inst. (London), 1955, V. 181, No. 1, p 26～30。

[3] Anti-Corrosion Manual, Fifth Edition, London, 1964。

[4] 稀有金属应用编写组，稀有金属应用(上册)，冶金工业出版社，1974年。

[5] 兰州化学工业公司化工机械研究所组织编写，石油、化工实用防腐蚀技术，燃料化学工业出版社，1974 年。

[6] 化工设备设计手册编写组，化工设备设计手册 (3)，非金属防腐蚀设备，上海人民出版社，1973 年。

地信网论坛 BBS.3S001.COM 顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

附　　录

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

附录 I 氯化物的

附表 I-1 氯化物的基

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$AcCl_3$	固	260	37			1075	8.6
	液						
	气						
AgCl	固	30.3	23.0			728	3.1
	气	−22.115	58.5				
AlCl	气	12.3	54.455				
$AlCl_2$	气	76.215	68.82				
$AlCl_3$	固	168.65	26.12			〈466〉	8.45
	气	139.7	75.118				
Al_2Cl_6	气	309.64	113.647				
AlOCl	固	189	13			500$_p$	
	气	82.5	59.471				
AsCl	气	−28	66.24				
$AsCl_2$	气	−16	72.04				
$AsCl_3$	液	75.4	50.8				
$AsCl_3$	气	64.8	77.97				
AuCl	固	8.3	22.5			573	
	气	−47	60.4				
$AuCl_2$	固	28.1	36.3			分解	
$AuCl_3$	固	27.5	35.4			561	3.1
Au_2Cl_6	气	27.8	119.148				
BCl	气	−33.8	50.94				
BCl_2	气	20±15	64.956				
B_2Cl_4	液	124.6	62.7				
B_2Cl_4	气	116.6	85.767				
BCl_3	气	96.31	69.3				
$BHCl_2$	气	63.5	61.9				
BOCl	气	75.6	56.72				
$BOCl_3$	气	390	91.369				
BaCl	气	40	62.2				
$BaCl_2$	固	205.4	29.56	1198	4.05	1235	4.0
	气	118	73.5				
BeCl	气	−14.5	51.984				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

基本热力学性质

本热力学性质

沸点（升华点）T_s,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
2030	(45)		23	6.8	—		
			32		—		
			20		—		
1837	45.6	48.7	14.88	1.0	−2.7	298～T_2	
			0.93	—	−0.34	298～2000	
			9.0	—	−0.68	298～2000	
〈454〉		28.0	13.25	28.00	—	273～466	〈 〉加压下，下同
			19.8	—	−2.64	298～1800	液体 C_p=31.2
							p—分解，下同
403	10.6		31.9	—	—	298～371	
			19.72	0.10	−1.46	298～2000	
			11.1	5.0			
700			16.5	6.6			
			22.6	9.4	—		
			8.55	0.28	−0.95	298～3000	
339	7.7		32.9				
			16.86	2.86	−2.44	298～1000	
			8.94	—	−0.25	298～2000	
2100	(50)	86.0	15.302	6.096	0.911	273～T_1	$C_p=29.66\times(T_1-T_2)$
			8.39	0.34	−0.80	298～2000	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^{\circ}_{298K}$ 千卡/克分子	S°_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$BeCl_2$	固	117.3	19.76	670	1.63	688	2.07
$BeCl_2$	气	86.1	60				
Be_2Cl_4	气	179	91.15				
BiCl	固	30.4	22.3			593	4.0
	气	−6±2	60.94				
$BiCl_3$	固	90.6	41			506	5.65
$BiCl_3$	气	63.5	85.2				
BiOCl	固	88.7	24.5				
CCl	气	−120±5	53.63				
CCl_2	气	−57.0±5	63.4				
CCl_3	气	−19	70.92				
CCl_4	气	24.6	74.0				
	液	32.37	51.3				
COCl	气	3.8±3	63.54				
$COCl_2$	气	52.6	67.81				
CaCl	气	23.4	58.2				
$CaCl_2$	固	191.4	27.2			1055	6.8
	气	118.5	68.9				
$CaOCl_2$	固	178.5					
CdCl	气	−6.548	60.4				
$CdCl_2$	固	93.0	31.2	745		841	7.2
$CdCl_2$	气	46.5	68.3				
Cd(OH)Cl	固	117.3	27.968				
$CeCl_2$	固	131					
$CeCl_3$	固	252.8	29			1081	12.8
Ce_2Cl_6	气	393±6	131				
$CeCl_3$	气	174	83				
CeOCl	固	241	19±4				
	气	119					
HCl	气	22.063	44.643				
Cl_2O	气	−18.3	63.6				
ClO	气	−24.34	54.14				
ClO_2	气	−25.0	61.43				
$CoCl_2$	固	77.8±4	26.1	953		1013	14.1
	气	21.80	70.7				
$CrCl_3$	固	97.0±3.5	27.55			1088	7.7

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度 a	b	c	温度范围 K	附注
805	25.0	32.5	13.86	10.53	—	298～T_3	$C_p=29.02\times(T_3-T_2)$
1050	(27)		11.4	2.8	—	298～T_3	$C_p=15(T_3-T_2)$
			8.93	—	−0.26	298～2000	
712	23.2	27.65	20.9	21.4	—	298～T_3	$C_p=32.5\times(T_2-T_3)$
			19.85	—	−0.74	298～1000	
350	7.75 (7.17)		23.34 32.0	2.3	−3.6	298～1000 298～350	
			16.97	1.64	−2.64	298～2000	
			8.89	0.04	−0.36	298～2000	
2209	(56.2)		17.18	3.04	−0.6	600～T_2	熔体 $CaCl_2$ $C_p=24.7$
			8.94	—	−0.34	298～2000	
1230	39.0	41.2	16	7.7	—	298～T_2	
1924	67.9	79.1	28.32	1.63	−0.07	298～1090	熔体 $CeCl_3$ $C_p=32.0$
			20.0*				*对单聚分子
		122					
			6.34	1.10	+0.26	298～2000	
			12.71	0.80	−1.68	298～2000	
			11.54	1.8	−1.85	298～1500	
1326	44.99	55.99	14.41	14.6	—	298～1000	
			23.8*				*熔体 C_p
1573	59.9	63.0	15.23	6.30	—	298～T_2	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$CrCl_2$	气	30.7	76.0				
$(CrCl_2)_2$	气	111					
$CrCl_3$	固	132.0±5	29.4			〈1423〉	
	气	58.8	86.1				
$CrOCl$	固	138.0					
$CrCl_4$	液	110	61				
	气	102	88.3				
CrO_2Cl_2	液	135.7	53.0				
	气	128.6	78.8				
$CsCl$	固	103.97	23.9	743	0.9	918	4.9
$CsCl$	气	57.4	61.1				
	液						
Cs_3CrCl_6	固	450.8		949	3.1	1074	19.0
	固						
	液						
$CsNbCl_6$	固	318					
$CsTaCl_6$	固	337					
$CsMoCl_6$	固	361.3					
$CsWCl_6$	固	260.4					
Cs_3VCl_6	固	474.2					
$CuCl$	固	32.7	20.8	681	0.95	702	2.45
	气	−21.77	56.667				
Cu_3Cl_3	气	61.8	102.63				
$CuCl_2$	固	52.0	25.83	761		766	
	气	2	68.1				
$DyCl_2$	固	148				994	
$DyCl_3$	固	237.8	37			920	6.1
	气	164±2.2	87				
Dy_2Cl_6	气	370±7	139				
$DyOCl$	固	234	24±4				
$DyOCl$	气	98					
$ErCl_2$	固	150					
$ErCl_3$	固	229.1	35.1			1047	7.8
	气	161±2.0	86				
Er_2Cl_6	气	358±6	137				
$ErOCl$	固	231.0	25.0				
	气	91.0					
$EuCl_2$	固	195.8	32.9			1000	6±1
	气	—	81.241				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_s,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
			24*				*熔体C_p
(1218)		63.0	19.44 22.0	7.03	—	298～T_s	
430	9.0		36.5 22.5	1.5			
390	9.9						
1573	47.1±2.5	48.74	12.78 0.805	1.23 17.64	−0.46 −0.89	293～T_1 T_1～T_2	
			8.97 13.86 111.7 79.2 27.9	0.18 4.28 −44.1 −4.7 105.1	−0.20 — −34.91 −0.26 —	 T_2～1170 382～949 980～1074 1113～1190	
1485	5.18	54.77* 37.07+	5.88	19.2	—	298～T_2	* 单分子气体 + 三聚分子气体
			8.88	0.04	−0.45	298～2000	熔体 C_p=16.0
		47	15.42	12.0	—	298～766	
1812	62.6	69.2 135	22.6	4.3	−0.34	298～924	熔体 C_p=34.6
1773	61.9	68.2 142					熔体 C_p=33.7
2336	58.9	82.7	16.59	5.16	—	298～T_2	熔体 C_p=25.6

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1, K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2, K	熔化热 千卡/克分子
$EuCl_2$	固	220.4	30			896	10.2
$EuCl_3$	气	145±2.5	84				
Eu_2Cl_6	气	326±7	133				
EuOCl	固	216	22±4				
	气	95	—				
FeCl	气	−45.0	61.537				
$FeCl_2$	固	81.8	28.7			950	10.3
	气	35.5	68.7				
$FeCl_3$	固	95.7	32.2			588	9.05
	气	60.5	82 243				
Fe_2Cl_6	气	156.4	128.35				
FeOCl	固	97.3±2	19.3±2				
GaCl	气	17.3	57.4				
Ga_2Cl_2	气	56±4	82±3				
$GaCl_2$	气	39±5	70±2				
$GaGaCl_4$	气	148±3	103±3				
$GaCl_3$	固	125.0	40.5±3			351	2.75
	气	105.5	77.2				
Ga_2Cl_6	固	250.8	—			350.95	5.5
	气	233.3	123±3.5				
$GdCl_2$	固	117					
$GdCl_3$	固	240.1	34.9	—	—	875	9.6
	气	166±2	86				
Gd_2Cl_6	气	376±6	137				
GdOCl	固	235.1	23±4				
$Gd(OH)_2Cl$	固	313.1±0.6					
GeCl	气	−21.616	58.63				
$GeCl_2$	气	42.2	70.4				
$GeCl_4$	液	129	58.7				
	气	120.6	83.1				
GeH_3Cl	气	—	62.98				
$HfCl_2$	固	128	30.5				
$HfCl_3$	固	183	37				
$HfCl_4$	固	236.7	45.6			〈705〉	—
	气	211.4	89.8				

顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
1891	66	75	18.3 19.2	1.34 0.38	— —	298～896 896～1867	
		122	16.32	3.36	—	298～1617	
1285	40.2	50.0	18.94	2.08	−1.17	298～950	熔体 $C_p=$ 24.42
605	7.25	18.82	29.56	—	−6.11	298～T_2	熔体 $C_p=$ 32.0
			8.93	—	−0.38	298～1500	
			15.0				
575	15.0±2	19.0	20.9 19.8	7.8			熔体 $C_p=$ 30.0
474+	11.2+	17.5*					+ 平衡气相 99%Ga_2Cl_6 * 平衡气相 100%Ga_2Cl_6
1863	65.7	74.2	20.672	8.202	±0.340	298～T_2	熔体 $C_p=$ 33.346
		131					气体 $-\Delta H_{298}=105$
			10.29 15	−0.62	−1.16	298～2000	
357	8.1		37.5 25.46	0.32	−2.31	298～1000	
			16.4 22.6	6.0 7.0	—	—	熔体 $C_p=25$ 熔体 $C_p=32$ 气体 $C_p=20$
(589)	23.8	27	31.47 24.4	— 1.14	−2.38 —	298～485 298～1500	

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

氯化物	状态	$-\Delta H^{0}_{298K}$ 千卡/克分子	S^{0}_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$HfCl_2$	气					816	—
HgCl	固	31.5	23.5				
	气	−18.75	62.105				
Hg_2Cl_2	固	63.319	46.017			655	
$HgCl_2$	固	55.0	34.5	428	0.077	551	4.65
	气	34.965	70.433				
$HoCl_2$	固	145					
$HoCl_3$	固	232.8	38			993	7.0
	气	163±2	87				
Ho_2Cl_6	气	366±6	139				
HoOCl	固	233	25±4				
HoOCl	气	100					
InCl	固	44.5	22.7	393	1.65	498.15	2.2±2
	气	16.755	59.32				
In_3Cl_4	固	176±2	81±3				
In_2Cl_3	固	131±2	56.5±3	548 576		593	—
In_4Cl_7	固	304	119±5			531	—
$InCl_2$	固	90±3	30±2			509	
$In^{I}In^{III}Cl_4$	气	141±3	104±4				
$InCl_3$	固	126±4	36±3			〈859〉	—
	气	89.95±2.1					
IrCl	固	16.0±3	22±5				
$IrCl_2$	固	33.0±3	31±5			p	
$IrCl_3$	固	60.8±2.5	27.4±2.5			p	
	气	24.5±3	90			p	
KCl	固	104.34	19.73	—	—	1044	6.282
KCl	气	51.31	57.12				
K_2Cl_2	气	147.62	84.3				
K_3TiCl_6	固	494.2	—				
K_3AlCl_6	固	500	90				
$K_3Al_2Cl_9$	固	683.6±3	112				
$KAlCl_4$	固	286±2.5	47±2				
$KCl\cdot MgCl_2$	固	259.51				760	12.69
K_3CrCl_6	固	445.4				1123	
$KFeCl_3$	固	189.0					
K_2FeCl_4	固	293.8					
$KTaCl_6$	固	320.1					

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热298K（沸点）千卡/克分子	升华热298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
			15				
分解			11.05	3.7	—	273～T_2	熔体 C_p=15.5
			8.94	—	−0.26	298～1000	
			22.1	7.4	—	298～655	
577	16.8	19.9	15.28	10.4	—	273～551	熔体 C_p=24.4
			14.66	0.24	−0.75	298～1000	
1783	62.5	68.1	22.84	3.1	−0.231	298～T_2	熔体 C_p=35.53
		133					
864	23.1	27.83	12.2	2.0			熔体 C_p=14.5
			8.93	—	−0.29	298～2000	
913	24.3						气体 $-\Delta H_{298}$=88.5
982	16.4						
796	37±7		16.6	7.2	—	—	熔体 C_p=23
(771)	(40.7±2.8)	38.45	19.3	17.6			
			19.8				
			11.4	2.8			
			16.8	6.2			熔体 C_p=24.5
			21.2	10.2			熔体 C_p=31.5
			20.0				
1710	29.7	54.1	9.89	5.2	0.77	298～T_2	熔体 C_p=17.59
			8.93	0.22	−0.28	298～2000	
			25.92	17.6	—	298～T_2	熔体 C_p=40.0

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
K_2MoCl_6	固	349.1					
$KWCl_6$	固	252.5					
K_3VCl_6	固	469.9					
$KMnCl_3$	固	223.4					
K_2ReCl_6	固	313.5	88.84				
K_2PtCl_4	固	253.0					
K_2PtCl_6	固	299.2±2	79.8±0.4				
K_2LaCl_5	固	467.9±1.4					
K_2PdCl_4	固	259					
K_2PdCl_6	固	277					
K_3RhCl_6	固	369					
$LaCl_2$	固	128					
$LaCl_3$	固	255.9	27			1135	13
	气	176±2	80.723				
La_2Cl_6	气	403±6	127				
LaOCl	固	243.9	17±4				
$La(OH)_2Cl$	固	321.3					
LiCl	固	97.578	14.17			883	4.75
	气	46.78±3.0	51.04				
Li_2Cl_2	气	143.06±3.0	68.993				
Li_3Cl_3	气	240.134±5	80.223				
$LuCl_2$	固	133					
$LuCl_3$	固	234.5	34			1198	8.7
	气	154±2.5	83				
Lu_2Cl_6	气	356±7	131				
LuOCl	固	228.4	19.0				
	气	90	—				
MgCl	固	62.9	18.1				
	气	10.4±10	55.6				
$MgCl_2$	固	153.35	21.4			987	10.3
$MgCl_2$	气	93.8	66.184				
$(MgCl_2)_2$	气	228.10±7	100.098±5				
Mg_2OCl_2	固	312.5	—				
MgOHCl	固	191.1	18.5±0.5				
$MgCl_2·H_2O$	固	231.03	32.8				
$MgCl_2·2H_2O$	固	305.86	43				
$MgCl_2·4H_2O$	固	453.88	63.1				
$MgCl_2·6H_2O$	固	597.29	87.5				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛: http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_BK	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p = a + bT \cdot 10^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
2023	68.9±1.5	82.9±2	22.4	9.4	—	—	熔体 C_p=37.7
		119	20				气体 $-\Delta H^\circ_{298}$=124
1701	46.8	51.5	11.0	3.4	—	298～883	熔体C_p=14.83
			8.69	0.16	−0.79	298～2000	
1753	60.6	67.5					
		138					
			8.87	0.04	−0.52	298～2000	
1691	46.6	57.5	18.9	1.42	−2.06	298～T_2	熔体 C_p=22.1
			13.4	14.47	—	298～850	
			21.75	19.45	—	298～650	
			29.91	27.31	—	298～500	
			44.83	43.03	—	298～450	
			57.78	58.74	—	298～385	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
MnCl	气	−10.1	60.5				
$MnCl_2$	固	115.2	28.25			923	9.0
	气	63.0	73.0				
$MnCl_3$	固	110	39			360	10
$MnCl_4$	液	110	62				
MoCl	气	−87					
$MoCl_2$	固	69	29.8			1000	6.0
$MoCl_3$	固	92.5	41.3				
$MoCl_4$	固	114.8	53.5±3			590	4±2
	气	92±3	88.9				
$MoCl_5$	固	126	65±5			467	4.5±1.5
$MoCl_5$	气	107	95±3				
$MoCl_6$	固	133±2	61±4				
	气	105±20	100.3±4				
MoOCl	固	111					
$MoOCl_2$	固	127.5±3	31				
$MoOCl_3$	固	148.92	40.8±3				
	气	121.3	88.5				
$MoOCl_4$	固	158.3±1	55±4				
	气	141±2	91±3				
MoO_2Cl_2	气	151.3±3.5	80.7				
NH_4Cl	固	75.1	22.9	458	1.06	〈793〉	—
NH_4TaCl_6	固	270.8					
NaCl	固	98.33	17.24	—	—	1074	6.73
	气	43.36	55.0				
Na_2Cl_2	气	135.3	77.8				
$NaAlCl_4$	固	273	45			424	
Na_3AlCl_6	固	473	83			780	
Na_3CrCl_6	固	415.9	—	810	9.4	886	6.5
$NaNbCl_6$	固	291					
$NaTaCl_6$	固	308.2					
$NaWCl_6$	固	233.3					
Na_3VCl_6	固	443.8					
$NaMnCl_3$	固	214.5					
Na_2PtCl_6	固	269					
Na_3SbCl_6	固	368					
NbCl	气	−102					
$NbCl_{2.33}$	固	113.4	31				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
			8.89	0.04	−0.39	293～2000	
1504	46.0±3.5	45.5	18.04	3.16	−1.37	298～T_3	熔体 C_p=22.6
900	21.0		23	5.6			熔体 C_p=31
384	7.8		37.5				气体 C_p=25
1700	36.0		16.2	6.8	—	—	
			20.2	10.6	—	—	
680	14.7						熔体 C_p=35
			25.8	—	−2.0		
541	16±3.5		32.9	14.2	—	—	熔体 C_p=42
			31.6	—	−3.7		
(527)	(19.0)						熔体 C_p=50
		27.6	31.9		−2.5		
			25.8	—	−2.0		
		17.3	38.0	—	−3.0		
			31.6	—	−3.7		
							固体 $-\Delta H^0_{298}$=173
612$_p$			11.8	32	—	298～T_1	
			5	34	—	T_1～500	
1738	50.5	56.1	10.98	3.9	—	298～T_2	熔体 C_p=16
			8.91	0.2	−0.4	298～2000	

地信网论坛 3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^{0}_{298K}$ 千卡/克分子	S^{0}_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$NbCl_{2.67}$	固	128.6	33				
$NbCl_3$	固	139±3	35.2				
	气	83±6	73				
$NbCl_{3.13}$	固	144.7	36				
$NbCl_4$	固	166.0±2.5	44±2.5				
	气	133.2±5	85				
$NbOCl_2$	固	185±2					
$NbCl_5$	固	190.5	54.0			478	6.9
$NbCl_5$	气	169.1	95.82				
$NbOCl_3$	固	210.2	38				
	气	179.8	85.6				
$NdCl_2$	固	163.2	—			1114	
$NdCl_3$	固	248.7	30			1031	12
$NdCl_3$	气	169±2.0	84				
Nd_2Cl_6	气	382±6	133				
NdOCl	固	241.7	20±				
	气	117					
$Nd(OH)_2Cl$	固	319.1±0.7					
NiCl	气	−38.7±1.5	57.5±2.5				
$NiCl_2$	固	73.0	23.35			〈1303〉	18.5
	气	15.7±2.1	70.3±0.7				
$NiFe_2O_4$	固	254.9	31.5	853	0.85	1923	
$NpCl_3$	固	216±5	40			1073	10
$NpCl_4$	固	236	47			811	11
$NpOCl_2$	固	245.8	29.2				
OsCl	气	−110					
$OsCl_2$	固	32	31			1080	8.5
$OsCl_3$	固	45.5	31			800分	
$OsCl_4$	固	60.9	37			370	3.3
	气	19					
PCl	气	−35.85	56.6				
PCl_3	液	74.3	51.7				
PCl_3	气	66.8	74.5				
PCl_5	固	106±3.0	39.8±2			〈433〉	
	气	87.3±3	87.1				
$POCl_3$	液	142.8	53.17				
	气	133.58	77.4				
$PaCl_5$	固	244	38			1075	9.0

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地信论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_s,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+c'T^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
728		32.8±5					
520	13.1	22.4	38	—	−3.0	—	熔体$C_p=45$
			31.6	—	−3.7	—	
(608)	24.1	26.1	31.9	—	−2.5	—	
			25.8	—	−2.0	—	
1897	66.1	76.6	22.8	7.4	—		熔体 $C_p=$ 35.0
			20				
		120					
(1243)	(53.81)	58.52	17.5	3.16	−1.19	298～1303	熔体$C_p=24$
			31.63	28.26	−4.67	298～T_1	
			48.69	—	—	T_1～1300	
1800	40		22.6	6.2	—	—	熔体$C_p=32$ 气体$C_p=20$
1120	28		26.6	7.0	—	—	熔体$C_p=39$ 气体$C_p=20$
p			16.4	7.4	—	—	熔体$C_p=24$
			20.8	11.6			
600	12		25.2	9.6			熔体$C_p=35$
			20	5			
348	7.7		28.7			298～348	
			19.15	0.74	−1.91	298～1000	
(432)	15.1	16.4	33	—	—	298～433	
			23.4	12	—	298～500	
378	9.22		33.17	—	—	298～378	
			22.12	3.6	−2.69	298～1000	
1800	43		23.2	5.2	—	—	熔体$C_p=32$ 气体$C_p=20$

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

氯化物	状态	$-\Delta H^{\circ}_{298K}$ 千卡/克分子	S°_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1·K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2·K	熔化热 千卡/克分子
$PaCl_4$	固	260	47			950	11
	气						
$PaCl_5$	固	268	65			574	9.4
	气						
PbCl	气	−4.989	62.02				
$PbCl_2$	固	86	32.093			771	5.8
	气	41.5	75.5				
$PbCl_4$	液	78.54	67				
	气	75	92				
PdCl	气	−37					
$PdCl_2$	固	39	29±3			951	6.0
Pd_5Cl_{10}	气	136					
$PmCl_2$	固	178					
$PmCl_3$	固	227	39			1010	8.0
PmOCl	固	237					
$PoCl_2$	固	50	31±2			468	3.5
$PoCl_4$	固	80	47±3			573	5.2
	气						
$PrCl_3$	固	252.1	28			1059	12.1
$PrCl_3$	气	174	83				
Pr_2Cl_6	气	394±6	131				
PrOCl	固	242.5	20±4				
	气	121					
PtCl	固	3.8	27			856_p	
$PtCl_2$	固	25.5	31			854_p	
$PtCl_3$	固	40.2	35.5			708_p	
$PtCl_4$	固	54.8	50.0			640	18
	气						
$PuCl_3$	固	226.8	39.2±3			1040	15.2±1.5
	气						
PuOCl	固	219.7±1	25.2±3.0				
$RaCl_2$	固	212	32			1600	3.0
RbCl	固	102.88	21.9			995	5.67
	气	—	59.6±0.5				
Rb_3CrCl_6	固	446.6					
Rb_3CrCl_6	液						
$RbNbCl_6$	固	306					

地信网论坛 BBS.3S001.COM
原文地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_s·K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
1120	28		26.3	9.0	—	—	熔体$C_p=39$
			20	5	—	—	
650	15		34.7	13.4	—	—	熔体$C_p=45$
			20	10			
			8.94	—	−0.29	298～1000	
1227	42.6	45	15.96	8.00	—	298～T_2	熔体 $C_p=24.9$
400	8.2		40	—	—	298～T_3	
p	3.5	69.7	16	8	—	—	熔体$C_p=26$ 气体$C_p=15$
1940	46	75±5.2					
650	16	—	16	7.2	—	—	熔体$C_p=26$ 气体$C_p=15$
750	19	—	33.8	4.0	—	—	熔体$C_p=45$
			20	10			
1900	67.1±1.5	80.4±2	21.8	8.4	—	—	固体 $PrCl_2$ $-\Delta H_{298}=156$
			20				熔体$C_p=32$
		122					
			11.4	2.8	—	—	气体$-\Delta H_{298}=-91$
			16.2	6.2	—	—	
			22.2	7.8	—	—	
643$_p$			26.8	7.4	—	—	
			20	5	—	—	
2063	67±3.0	80.4±3.5	22.7	6.2	—	298～1033	熔体$C_p=32$
			20				
			18.29	5.71	—	>298	
2200	55		18.4	2.6	—	—	
1638	39.6	51.1	11.5	2.49	—	283～988	熔体 $C_p=15.3$
			8.97	0.18	−0.22	298～2000	
			36.6	49.3	+0.61	408～905	
			23.4	99.4	—	1107～1188	

顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
$RbTaCl_6$	固	326					
Rb_2MoCl_6	固	353.5					
$RbWCl_6$	固	255.9					
$ReCl_3$	固	63±2.5	29.6			1000	15
	气						
Re_3Cl_9	气	137	154±4				
$ReCl_4$	固	60	50			450	4.0
$ReCl_5$	固	89	55±2.5			530	9.0
$ReCl_5$	气	76					
H_2ReCl_4	固	152					
$RhCl$	固	20±3.0	20±4.0			1000	4.3
	气	−64					
$RhCl_2$	固	39±3.0	29±4.0			1050	63
$RhCl_2$	气	−30±3.0					
$RhCl_3$	固	67±3.0	38±6	—	—	—	—
	气	−16.0					
$RuCl$	气	−76					
$RuCl_3$	固	55	30.5±2.5	723	—		
$RuCl_4$	气	19.1	89.5±5			327	
SCl	气	−30.335	57.2				
S_2Cl_2	液	13.9					
	气	4.0±0.6	76.7				
SCl_2	液	11.8					
SCl_2	气	4.7	67.45				
$SOCl$	气	25.178	66.2				
SCl_4	液	13.4					
$SOCl_2$	液	59.1					
$SOCl_2$	气	50.85	73.6				
SO_2Cl_2	液	94.1	51.9±2.0				
	气	86.8	74.4				
$SbCl$	气	6.22	59.0				
$SbCl_3$	固	91.4	43.8			346	3.1
	气	74.56	80.9				
$SbOCl$	固	98±4				p	
	气	25.5					
$Sb_4O_5Cl_2$	气	346.9					
$SbCl_5$	液	104.8±3	70.5				
	气	92.93	96.0				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热 2.8K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_p=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^{5}$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
1100	27		21.8	8.6	—	—	$ReCl_{(气)}-\Delta H=-124$
			20				熔体 $C_p=32$
650	14		26.2	7.4	—	—	熔体 $C_p=36.5$
600	14		35.8	11.0	—	—	熔体 $C_p=45$
			20	15	—	—	
1238_p			11.7	3.0			熔体 $C_p=15.5$
1231_p			17	6.8			熔体 $C_p=26$
(1243)	—	(79.5)	20.5	15.0	—	—	熔体 $C_{i^p}=33$
	(1000)	73.9±4	20.4	13.8			气体 $-\Delta H_{298}$ −0.3
410	9.9		19.43	0.82	−1.87	298～1000	
			13.68	0.14	−1.39	298～2000	
349	8.25						
			17.53	2.06	−1.96	298～1000	
342	7.3						
			21.10	3.86	−3.4	298～1000	
			8.93	—	−0.39	298～2000	气体 $SbCl_2$ $-\Delta H_{298}-18.5$
493	13.1	15.8	10.3	51.1	—	273～T_2	熔体 $C_p=35.2$
			19.83	—	−1.2	298～1000	
445	11.7±2.5		47	—	—	—	
			23.4	12.0	—	—	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1, K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2, K	熔化热 千卡/克分子
ScCl	气	−26.9	56.00				
$ScCl_2$	固	145	70.049*				
$ScCl_3$	固	225.4	22			1233	16.1
	气	154	76.549				
Sc_2Cl_6	气	356±4	118				
ScOCl	固	227	14.4				
	气	96					
$Sc(OH)_2Cl$	固	303	26				
SeCl	液	11.1	30				
	气	−29					
Se_2Cl_2	液	19.7					
	气	−4					
$SeCl_2$	气	9(7.6)					
$SeCl_4$	固	45.3	49			〈578〉	
	气						
$SeOCl_2$	液						
	气	6	77.337				
SiCl	气	−28.088	56.81				
$SiCl_2$	气	38.3	66.6				
$SiCl_3$	气	74±5	75.6				
Si_2Cl_6	液						
	气	236					
$SiCl_4$	液	164.4	57.3				
	气	157.15	79.07				
$SmCl_2$	固	192	30			1121	6
$SmCl_3$	固	244.1	27			955	8
	气	169	82				
SmOCl	固	237.2	18±4				
	气	106					
SnCl	气	−10.51	60.1				
$SnCl_2$	固	79.1	30.1			520	3.47
	气	49.5	73.2				
Sn_2Cl_4	气	132					
$SnCl_4$	液	130.3	61.8				
	气	116.9	87.2				
SrCl	气	−9(30.2)	59.8				
$SrCl_2$	固	198.2	30	1003	—	1146	3.8

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_s,K	蒸发热 298K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_P=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
1240	46	66.5±2.2	22.884	3.68	−1.74	298～1240	* 对气体 熔体C_P= 34.284
			20				
		131					
403	9.1		15.5 9.0				
(469)			29.0 21	1.0 5			
453	11.2						
			8.85	0.06	−0.3	298～2000	
			19.6	0.14	−2.44		
419	10.4						
			42.15	1.03	−8.46		
330	7.25		33.5				
			24.25	1.64	−2.75	298～1000	
2300	55		16.3	8.8			熔体C_P=25 气体C_P=15
2303	66	75	22.3	10.4	—	—	熔体 C_P= 31.5 气体C_P=20
		131					
			8.91	0.58	−0.5	295～2000	
925	25.8± 3.0	29	16.2	9.26	—	298～T_2	熔体C_P=25
388	9.3		36			298～T_3	
			25.57	0.2	−1.87	298～1000	
			8.94	—	−0.29	298～2000	
2273	55	78.6	18.2	2.44	—	298～T_2	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^{0}_{298K}$ 千卡/克分子	S^{0}_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1,K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2,K	熔化热 千卡/克分子
TaCl	气	124±3	74.26				
	气	−131					
$TaCl_2$	固	93.4±3	31			1210	6.8
Ta_2Cl_5	固	229					
$TaCl_3$	固	132.2±1.8	37±2			1300	12
$TaCl_4$	固	169.5	46.2			570	5.2
	气	134	89				
$TaCl_5$	固	205.5	56±2.0			490	8.8
$TaCl_5$	气	183.2±2.4	101±2.5				
$TaOCl_3$	固	213.3	26.1				
	气	187.5±3.3	87±3				
$TbCl_2$	固	118					
$TbCl_3$	固	238.4	84	783	3.4	855	4.65
$TbCl_3$	固						
	气	166±2.2	86				
Tb_2Cl_6	气	378±7	137				
TbOCl	固	235	24±4				
	气	106					
TcCl	气	−86					
$TcCl_3$	固	70	36			1220	13
$TcCl_5$	固	80	63.5			425	7.8
	气						
TeCl	气	−20					
$TeCl_2$	固	55	29			448(481)	3.5
$TeCl_4$	固	78±2.5	52			497	4.51
	气	49.4					
ThCl	气	−83					
$ThCl_3$	固	242	43.2			1100	9
$ThCl_4$	固	284.5±1	48	1200	0.68	1038	14.69
	气						
$ThOCl_2$	固	296.1±1.0	27.7				
TiCl	气	−36.9±10	59.54				
$TiCl_2$	固	123.2±4	20.88			1308	9.0
	气	56.7±3	66.5±3				
$TiCl_3$	固	172.5	34.4				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

沸点（升华点）T_s,K	蒸发热 298 K（沸点）千卡/克分子	升华热 298 K 千卡/克分子	$C_P=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
			19.23*	1.5*		T_2～1800	*为对熔体
1650	40		16.4	5.6	—	—	熔体 C_P=25.5 气体C_P=15
1620	40		21.2	11.2	—	—	熔体C_P=32 气体C_P=20
1050	20	32.5±2	26.5	9.2			熔体C_P=36
507	12	22.3	20 38 21	5 — 11	—3 —	298～T_2 —	熔体C_P=46
1823	62.4	70.0	22.494 29.62	6.156	−0.737	298～T_1 T_1～T_2	熔体 C_P=34.53
1475	36		20.2	14.2	—	—	熔体C_P=32 气体C_P=20
505	12		33 20	15.2 10	—		熔体 C_P=44.5
595	15.3		15.7	6.8			熔体C_P=26 气体C_P=15
663(655)	23.4	28±3	33.2	—	—	298～T_2	熔体 C_P=53.2
			18.5	3.5	—	—	
1890	46		22.7	6.2			熔体C_P=32 气体C_P=20
1195	36.6±4	63.14	28.75 20	5.561 5	−1.47	298～T_2	熔体C_P=40
			8.88	0.04	0.51	298～2000	
—	—	66.4	16.02	4.52	—	298～1200	熔体C_P=23
(1104)	(40.8)	(39.71)	22.97	2.58	−0.46	298～1200	熔体C_P=31

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_t, K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_m, K	熔化热 千卡/克分子
	气	128.9	75.7				
TiOCl	固	182±5	17.5±2			1193	
TiOCl	气	58.4	62.992				
$TiCl_4$	液	191.6	39.6				
	气	181.7	84.4				
$TiOCl_2$	气	130.4	76.697				
TlCl	固	48.784	26.64			703.95	3.72
TlCl	气	16.384	61.2				
Tl_2Cl_2	固	97.568	53.28			703.95	7.42
	气	51.1					
$TlCl_3$	固	74.4	45				
	气	50.7	81.2				
Tl_2Cl_6	气	124±4	—				
$TmCl_2$	固	159					
$TmCl_3$	固	236.3	36			1097	8.0
$TmCl_3$	气	159±2.5	84				
Tm_2Cl_6	气	351±7	133				
TmOCl	固	229.5	21±4				
	气	93					
UCl_3	固	213.5±2	38.0			1109	9.0
UCl_4	固	251.3	47.4			863	10.7
	液						
$UOCl_2$	固	260±2.0	33.1				
UCl_5	固	247.7	58			600	8.5
	气						
$UOCl_3$	固	284.2±3	42±3				
UCl_6	固	270.7±3	68.3±0.4			452	5.0
UCl_6	气						
UO_2Cl_2	固	302.9±3	36				
VCl_2	固	110	23.2			1300	8.0
	气	47	54				
VCl_3	固	136	31.3			961_p	
VCl_3	气	88.19	79.5				
VOCl	固	144	18.0			1135_p	
VCl_4	液	136	52				
	气	125.5	75				
$VOCl_2$	固	165	28.5±2			657_p	
$VOCl_3$	液	170	56.5				
	气	166.25	82.2				
VO_2Cl	固	183	23			453_p	

北京地质论坛：http://bbs.3s001.com/
北京地质论坛 BBS.3S001.COM

沸点（升华点）T_s·K	蒸发热 298 K（沸点）千卡/克分子	升华热 298 K 千卡/克分子	$C_P=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
409	8.55		34.8			298～410	
			25.45	0.24	−2.36	298～2000	
1100	23.4	32.4	12	2	—	298～704	
			8.94	—	−0.25	298～2000	
1240	31.9						
			22	12.4	—	298～350	
1758	60.3	66.7					
1933	41	70.2	20.8	7.75	1.05	298～900	熔体$C_P=34$ 气体$C_P=20$
1062	33.8±3	50.1	27.2	8.57	−0.79	298～800	
			25.8	14.4	—	890～920	气体$C_P=26$
800	18.0		34.8	11.2	—		熔体$C_P=47$
			20	10			
550	11	18.8	35.4	11.8	—	—	熔体$C_P=54$
			30	5	—	—	
1650	35	46.7(63)	17.25	2.72	−0.71	298～1300	熔体 $C_P=23.5$
		46.7	22.99	3.92	−1.68	298～900	
			18.2	1.59	−3.3		
425	9.1		35.7		—	298～425	
			25.45	0.24	−2.36	—	
			22.72	3.57	−2.03	298～657	
400	9.57		33.8	—	—	298～400	
			24.95	0.93	−3.32	298～1000	
			18.53	8.28	−0.44	298～453	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛 http://bbs.3s001.com/

氯化物	状态	$-\Delta H^0_{298K}$ 千卡/克分子	S^0_{298K} 卡/克分子·度	相变点 T_1、K	相变热 千卡/克分子	熔点 T_2、K	熔化热 千卡/克分子
WCl	气	−132.3±10	62.6				
WCl_3	固	61.5±3	31.2			862,	
	气	3±25	74				
WCl_4	固	105.9±15	47.4			771,	
	气	80.3±8	90.6				
$WOCl_2$	固	155±4	32±2				
WCl_5	固	126.6±10	52.0			526	4.917
	气	98.6±8	96.9				
W_2Cl_{10}	气	207.6±10	170				
$WOCl_4$	固	174.15	43.3±3				
WCl_6	固	141.9±6	57	450	1.0	555	1.6
	气	118±6	100.2				
$WOCl_4$	固	160.4±2	41.3±4			484	10.846±3
	气	137.0±5	90.1				
WO_2Cl_2	固	186.5	48			642,	
	气	160.5±6	84.6				
YCl	气	−47.8	58.33				
YCl_2	固	151					
	气	−128.1	72.25				
Y_2Cl_5	气	95					
YCl_3	固	232.7	27			994	7.5
	气	179.3	80				
Y_2Cl_6	气	384	125				
YOCl	固	233.1±	18.0				
	气	98					
$Y(OH)_2Cl$	固	313.9					
YbCl	气	19	62.2±0.5				
$YbCl_2$	固	185	28.9	—	—	975	6.0
$YbCl_3$	固	229.37	35.4			1138	9
	气	148±2.5	78				
Yb_2Cl_6	气	327±8	121				
YbOCl	固	229.8	21±4				
YbOCl	气	72					
ZnCl	气	−6.495	58.3				
$ZnCl_2$	固	99.5±0.3	25.9±1.0			590	2.45
	气	63.5	66.1				
ZrCl	气	−49.1±5	60.8±2				
$ZrCl_2$	固	103±10	26.3±3			1000	6.4±3
	气	44.5±5	69.9±3				
$ZrCl_3$	固	170.7±15	34.8±3				
	气	125.3±5	81±3				
$ZrCl_4$	固	234.17	43.36			〈710〉	12±3
$ZrCl_4$	气	125.3±5	81±3				

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

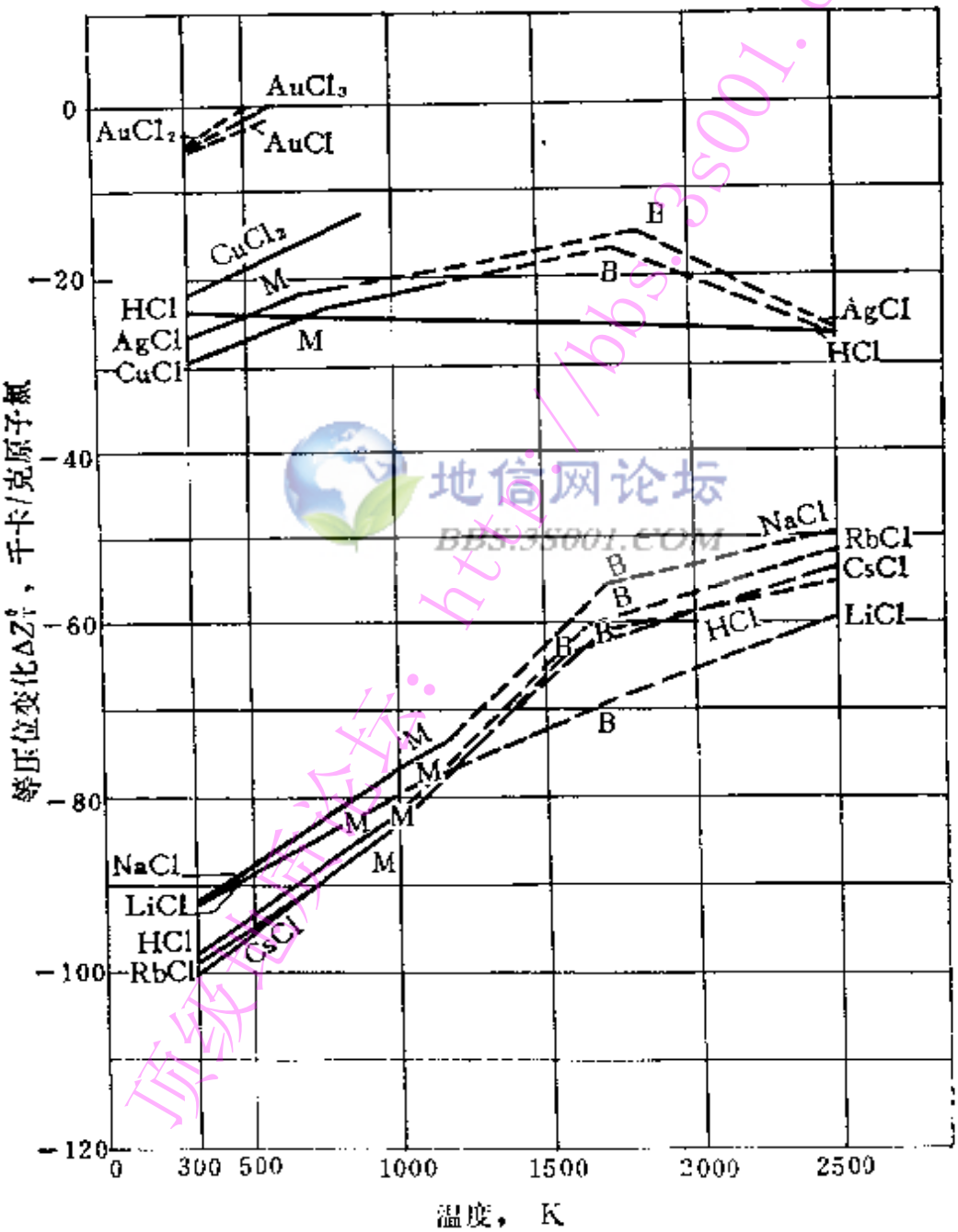
续表

沸点（升华点）T_3,K	蒸发热 298 K（沸点）千卡/克分子	升华热 298K 千卡/克分子	$C_P=a+bT\cdot10^{-3}+cT^{-2}\cdot10^5$ 卡/克分子·度				附注
			a	b	c	温度范围 K	
561	16.266	24					熔体 $C_P=$ 43.5
614	14.319	23.9	30.0	40	—	298～503	$C_P=45_2$ $(503-T_2)$
493	10.5	21.8					熔体$C_P=48$
		28.1					
1760	65.7	73.3	25.027 20	0.77	−2.895	298～994	熔体$C_P=33$
		135					
2306	61.7	84.1	8.94	—	−0.27	298～1000	
1726	60	67	15.99	5.91	—	298～1000	熔体 $C_P=$ 23.6
1005	28.5	35.7	8.93 14.5	— 5.5	−0.43 —	298～200 298～590	熔体 $C_P=$ 24.?
1565	45	58.5±10					熔体$C_P=$ 21.75
(1046)		45.4					
(607)	24.64	20.4	31.92 25.6	— 0.16	−2.91 −2.04	298～600 298～2000	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

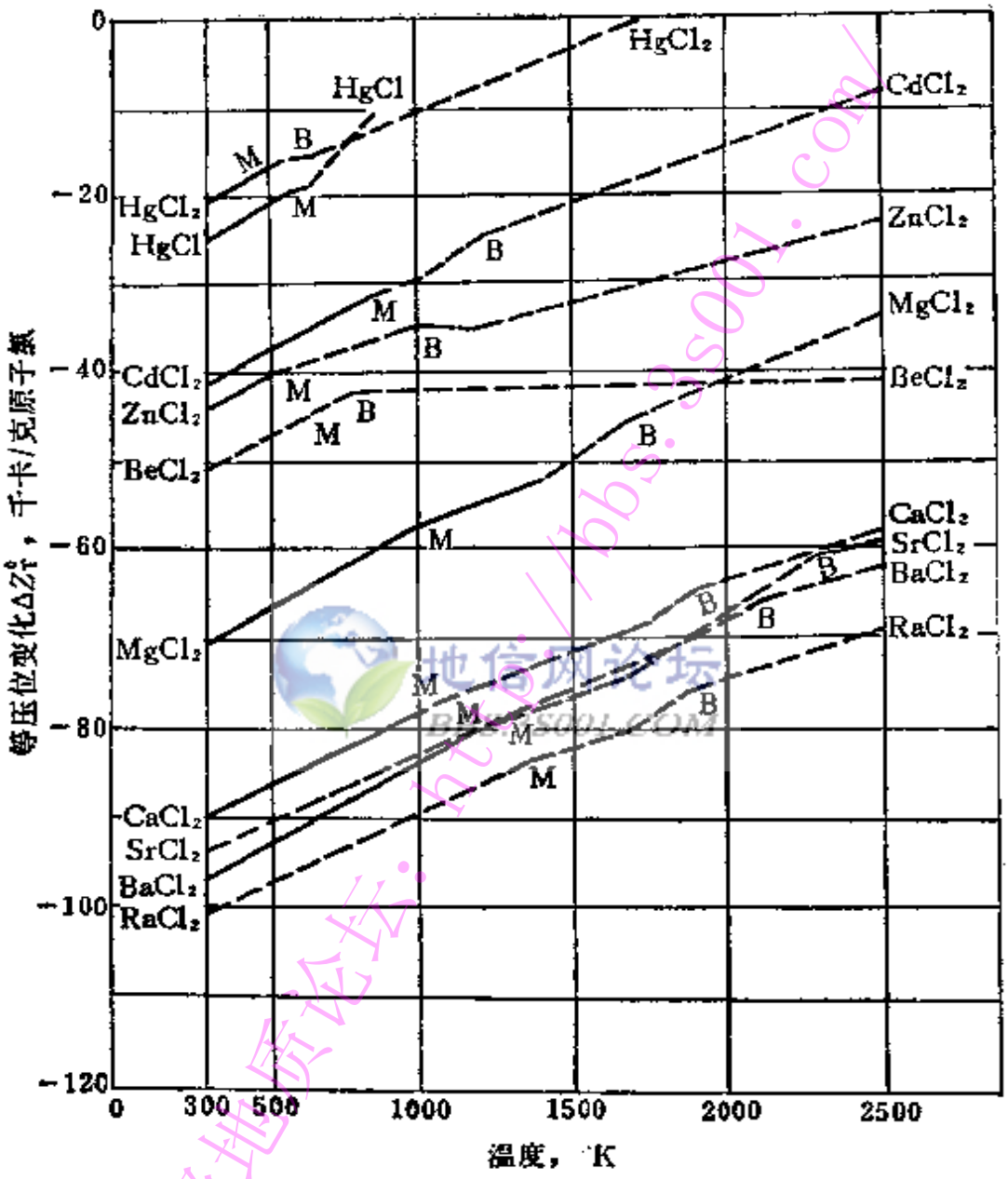
附录Ⅱ　金属氯化物标准生成等压位(ΔZ^0)-温度(T)关系图

（图中M—熔点；B—沸点）



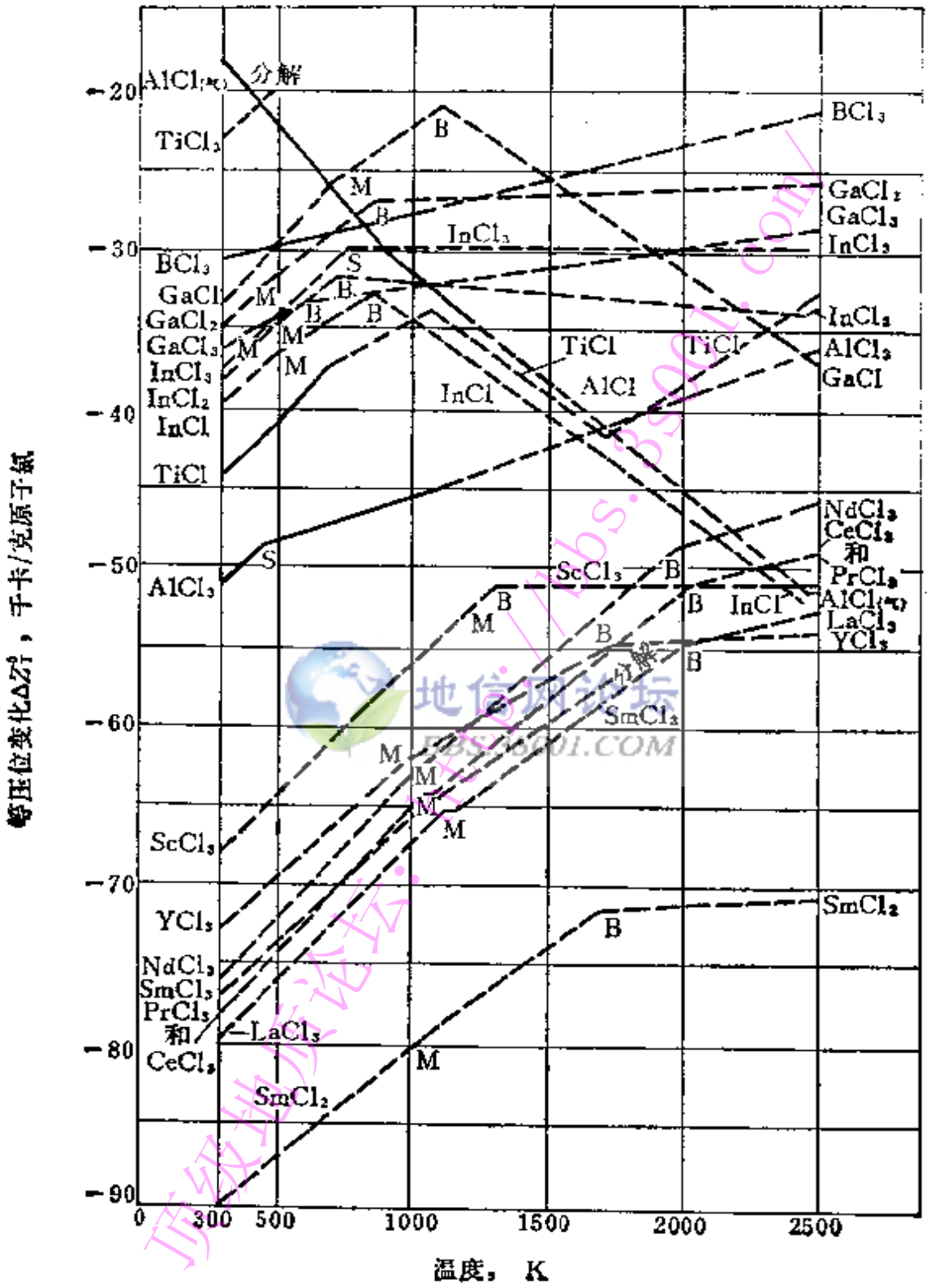
附图 Ⅱ-1　周期表中Ⅰ族金属氯化物生成等压位变化与温度的关系

地信网论坛 BBS.35001.COM
顶级地信论坛：http://bbs.35001.com/

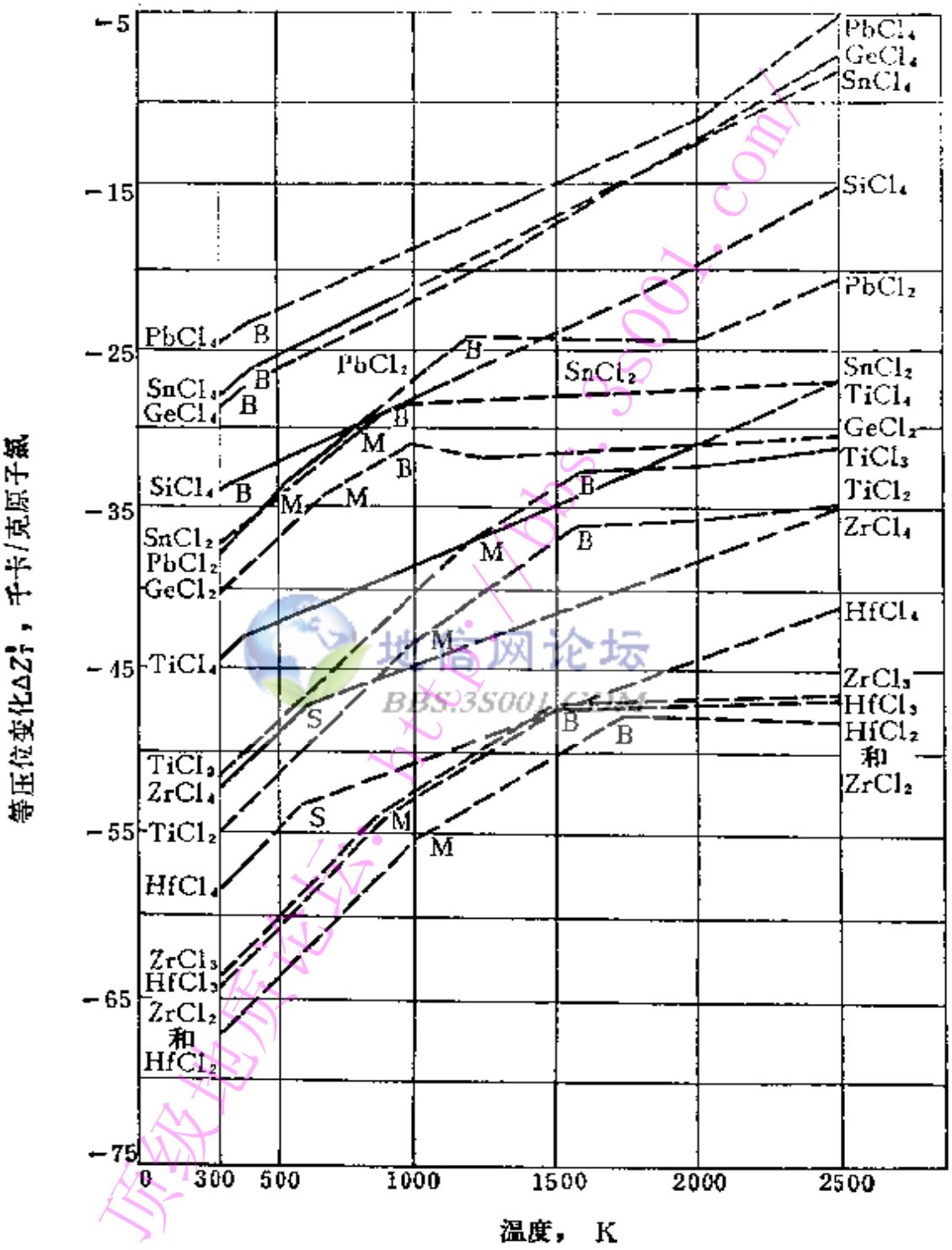


附图 Ⅱ-2　周期表中Ⅱ族金属氯化物生成等压位变化与温度的关系

顶级地质论坛：http://bbs.ds001.com/

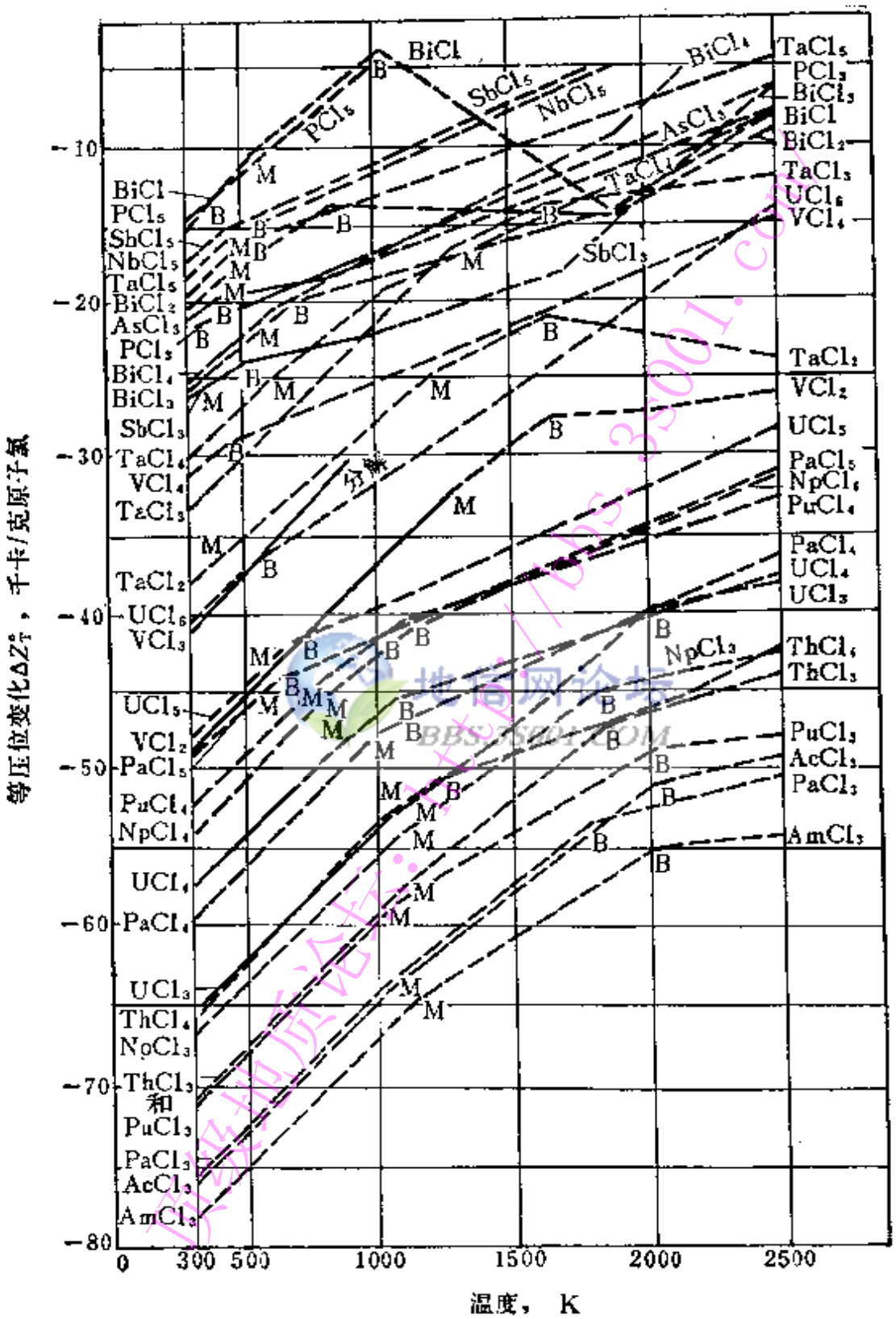


附图 Ⅱ-3 周期表中Ⅲ族金属和镧系元素氯化物生成等压位变化与温度的关系

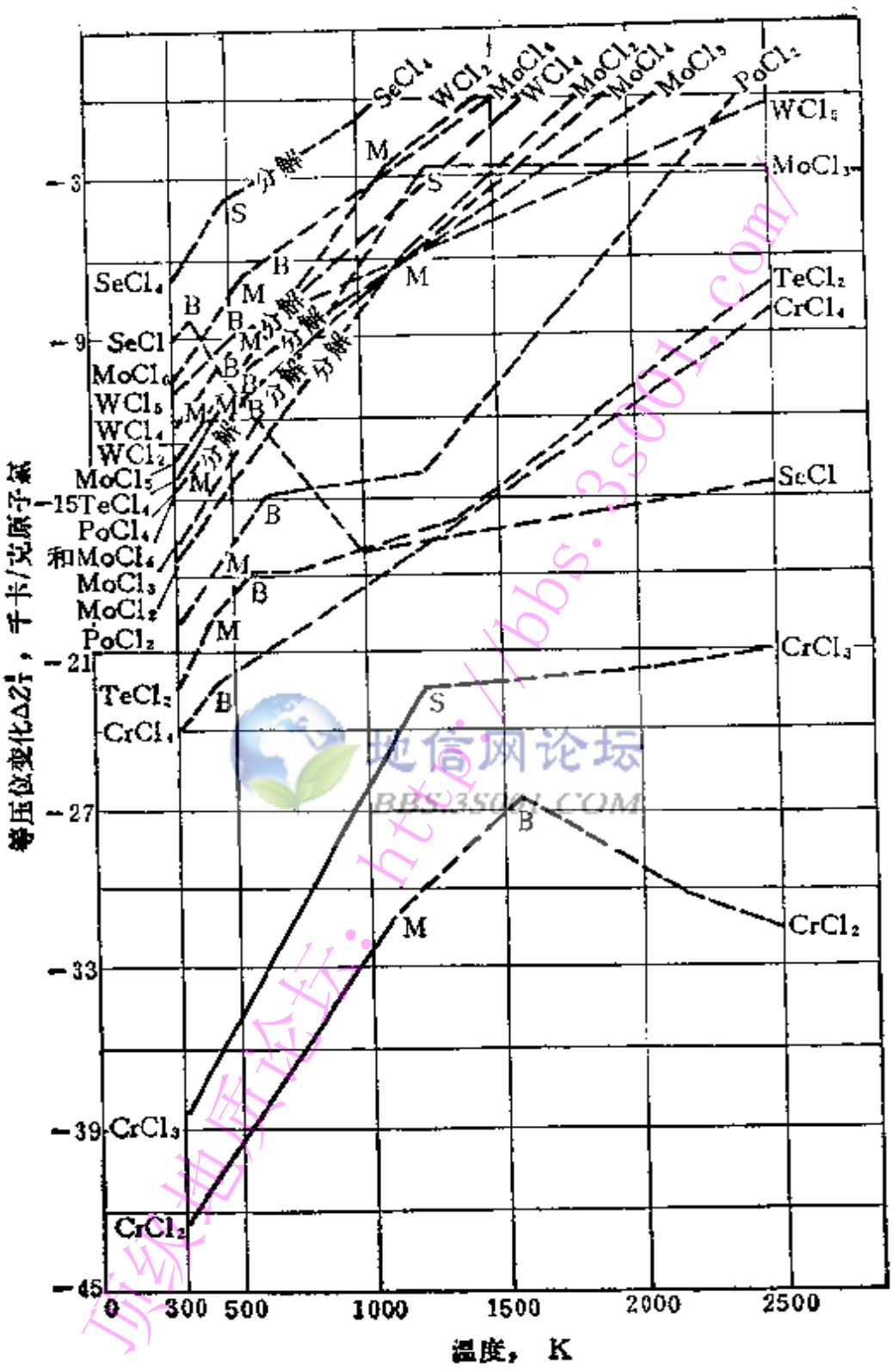


附图 Ⅱ·4 周期表中Ⅳ族金属氯化物生成等压位变化与温度的关系

顶级地质论坛 http://bbs.3S001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

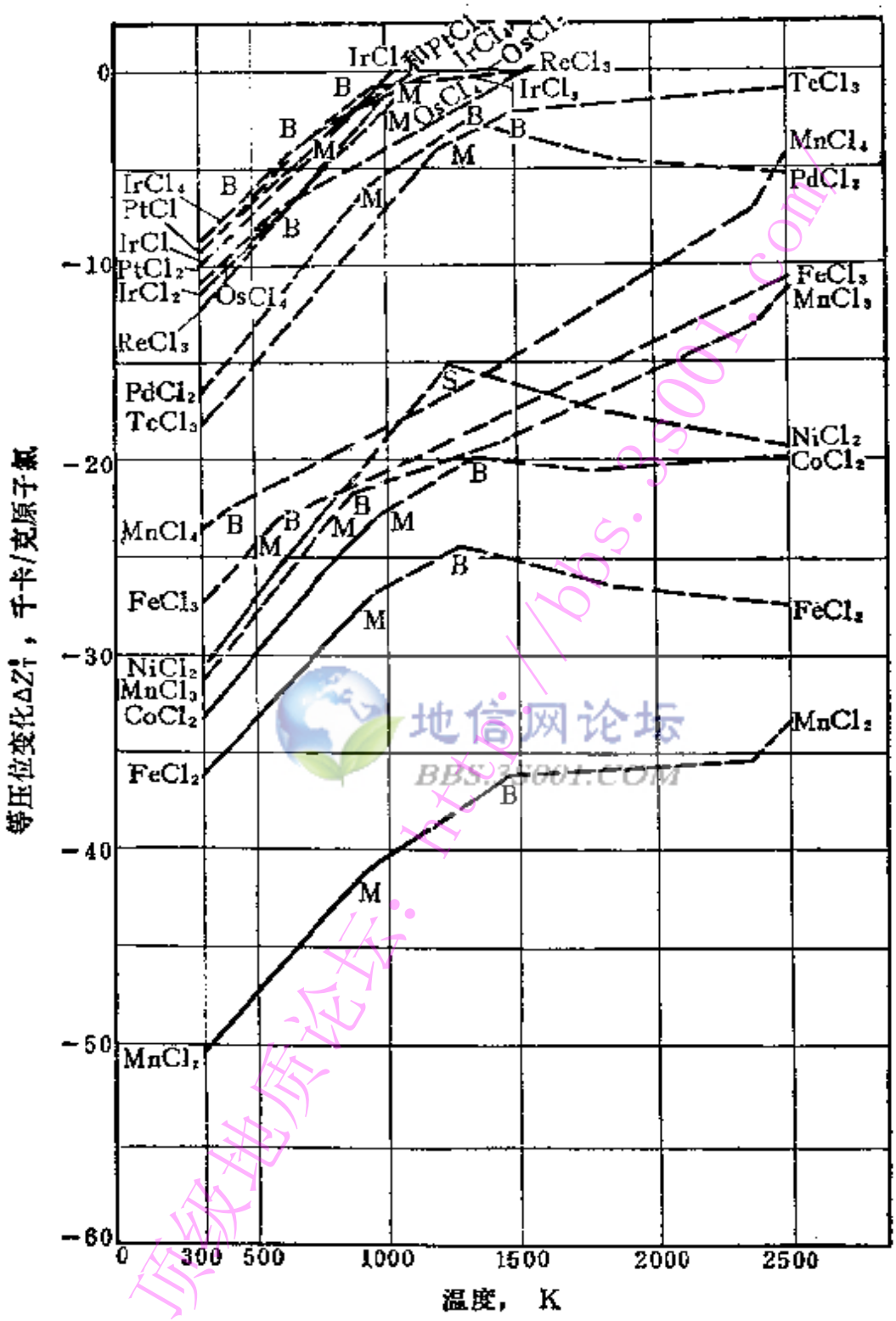


附图 Ⅱ-5 周期表中Ⅴ族金属和放射性元素氯化物生成等压位变化与温度的关系



附图 Ⅱ-6 周期表中Ⅳ族金属氯化物生成等压位变化与温度的关系

顶级电质论坛：http://bbs.3s001.com/
电信网论坛 BBS.3S001.COM



附图 Ⅱ-7 周期表中Ⅷ和Ⅷ族金属氯化物生成等压位变化与温度的关系

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

附录 Ⅲ 氯化物的标准生成等压位

$$(\Delta Z = A + BT\log T + CT^{n} + DT^{-1} + ET)$$

附表 Ⅲ-1 氯化物标准生成等压位

反应	ΔZ_T°，卡/克分子氯					误差	温度范围	备注
	A	B	$C\times10^{3}$	$D\times10^{-5}$	E	±千卡	K	
$1/2C_{(s)}+Cl_2=1/2CCl_{4(g)}$	−13125	−2.58	—	—	24.66	1	350～800	(s)—固态
$1/2C_{(s)}+Cl_2=1/2CCl_{4(g)}$	−12870	−2.6	0.935	−0.2925	23.94	—	350～1373	(l)—熔体
$H_2+Cl_2=2\,HCl_{(g)}$	−43540	−1.98	—	—	−10.44	0.6	298～2100	(g)—气体
$H_2+Cl_2=2\,HCl_{(g)}$	−43690	3.46	−0.165	—	−14.75	—	298～2273	
$2Ag_{(s)}+Cl_2=2AgCl_{(s)}$	−61180	0.65	−7.51	—	30.29	—	298～728	
$2Ag_{(s)}+Cl_2=2AgCl_{(l)}$	−56420	−19.86	1.78	—	75.71	—	728～1234	
$2Ag_{(l)}+Cl_2=2AgCl_{(l)}$	−57050	−5.90	—	—	35.27	—	1234～1830	
$2Ag_{(l)}+Cl_2=2AgCl_{(g)}$	49380	18.03	—	—	−101.01	—	1830～2273	
$2Al_{(s)}+Cl_2=2AlCl_{(g)}$	−21360	11.75	—	—	−76.5	3	298～933	
$2Al_{(l)}+Cl_2=2AlCl_{(g)}$	−25860	11.8	—	—	−71.9	3	933～2000	
$2/3Al_{(s)}+Cl_2=1/3Al_2Cl_{6(s)}$	−110330	7.55	−8.315	−0.34	13.76	—	298～453	
$2/3Al_{(s)}+Cl_2=1/3Al_2Cl_{6(g)}$	−100410	4.72	—	—	−4.53	—	453～932	
$2/3Al_{(s)}+Cl_2=1/3Al_2Cl_{6(g)}$	−101460	1.65	—	—	1.41	3	453～933	
$2/3Al_{(l)}+Cl_2=1/3Al_2Cl_{6(g)}$	−102030	4.95	—	—	−3.47	—	>932	
$2/3Al_{(l)}+Cl_2=2/3AlCl_{3(g)}$	−92360	2.28	1.43	—	−8.04	—	932～2273	

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

反　　应	ΔF°_{T}，卡/克 分 子 氯					误　差	温度范围	备　注
	A	B	$C\times10^{5}$	$D\times10^{-6}$	E	±千卡	K	
$2/3As_{(s)}+Cl_2=2/3AsCl_{3(l)}$	−56090	−20.27	—	—	80.64	—	298～403	
$2/3As_{(s)}+Cl_2=2/3AsCl_{3(g)}$	−47720	−1.01	—	—	9.71	—	403～883	
$1/6As_{4(g)}+Cl_2=2/3AsCl_{3(g)}$	−52500	—	—	—	12.14	—	883～1000	
$2Au_{(s)}+Cl_2=2AuCl_{(s)}$	−16800	—	—	—	26.1	—	298～423	
$2Au_{(s)}+Cl_2=2AuCl_{(s)}$	−16840	—	—	—	30.4	0.13	361～554	
$AuCl_{(g)}+Cl_2=AuCl_{3(s)}$	−19040	—	—	—	36.5	0.13	361～524	
$2/3Au_{(s)}+Cl_2=1/3Au_2Cl_{6(g)}$	−26400	—	—	—	59.86	0.6	-	
$2/3Au_{(s)}+Cl_2=1/3Au_2Cl_{6(g)}$	−18960	—	—	—	42.4	0.2	473～518	
$2/3Au_{(s)}+Cl_2=1/3Au_2Cl_{6(g)}$	−16446	—	—	—	37.6	0.07	584～723	
$2Au_{(s)}+Cl_2=Au_2Cl_{2(g)}$	22460	—	—	—	−6.9	0.11	1073～1323	
$Au_{(s)}+Cl_2=AuCl_{2(g)}$	22460	—	—	—	7.3	0.21	1073～1323	
$2/3B_{(s)}+Cl_2=2/3BCl_{3(g)}$	−63690	−8.20	0.54	0.475	17.66	—	298～2273	
$Be_{(s)}+Cl_2=BeCl_{2(g)}$	−112600	—	—	—	39.6	—	298～405	
$2/3Bi_{(s)}+Cl_2=2/3BiCl_{3(g)}$	−60330	11.51	−15.885	—	8.15	<0.5	298～505	
$2/3Bi_{(s)}+Cl_2=2/3BiCl_{3(l)}$	−61250	−19.04	—	—	84.53	<0.5	505～544	
$2/3Bi_{(l)}+Cl_2=2/3BiCl_{3(l)}$	−62650	−17.67	—	—	83.10	0.5	544～714	
$2/3Bi_{(l)}+Cl_2=2/3BiCl_{3(g)}$	−44200	4.61	—	—	−6.03	0.5	714～1600	
$Ca_{\alpha}+Cl_2=CaCl_{2(s)}$	−191510	−7.18	0.26	—	68.77	—	298～673	
$Ca_{\beta}+Cl_2=CaCl_{2(s)}$	−191400	−4.77	−0.79	—	60.48	—	673～1055	

顶级地质论坛：http://bbs.3501.com/

续表

反　　应	ΔZ_T，卡/克分子氯					误　差	温度范围	备　注
	A	B	$C\times10^{3}$	$D\times10^{-5}$	E	±千卡	K	
$Ca_{(s)}+Cl_2=CaCl_{2(s)}$	−189000	—	—	—	34.0	3	298～1055	
$Ca_{\beta}+Cl_2=CaCl_{2(l)}$	−190050	−18.54	—	—	90.0	—	1055～1124	
$Ca_{(l)}+Cl_2=CaCl_{2(l)}$	−192580	−19.16	—	—	94.14	—	1124～1760	
$Ca_{(l)}+Cl_2=CaCl_{2(l)}$	−194430	−24.44	—	—	112.6	5	1120～1900	
$Ca_{(g)}+Cl_2=CaCl_{2(l)}$	−233560	−24.91	—	—	136.09	—	1760～1873	
$Cd_{(s)}+Cl_2=CdCl_{2(s)}$	−93860	−4.97	−2.48	—	53.28	<0.5	298～594	
$Cd_{(l)}+Cl_2=CdCl_{2(s)}$	−96620	−13.42	—	—	79.90	<0.5	594～841	
$Cd_{(l)}+Cl_2=CdCl_{2(l)}$	−93200	−18.56	—	—	90.86	<0.5	841～1040	
$Cd_{(g)}+Cl_2=CdCl_{2(l)}$	−119190	−23.28	—	—	130.09	<0.5	1040～1253	
$Cd_{(g)}+Cl_2=CdCl_{2(g)}$	−77120	—	—	—	24.36	<0.5	1253～2273	
$Co_{(s)}+Cl_2=CoCl_{2(s)}$	−78700	−6.9	—	—	54.82	3	298～1000	
$Co_{(s)}+Cl_2=CoCl_{2(l)}$	−72200	−9.2	—	—	56.22	4	1000～1328	
$Co_{(s)}+Cl_2=CoCl_{2(g)}$	−21700	13.8	—	—	55.3	4	1323～1786	
$Co_{(l)}+Cl_2=CoCl_{2(g)}$	−33890	8.75	—	—	27.4	<0.5	1763～2273	
$2CoCl_{2(g)}+Cl_2=2CoCl_{3(g)}$	−33800	—	—	—	36.3	2	900～1100	
$Cr_{(s)}+Cl_2=CrCl_{2(s)}$	−93900	−8.7	—	—	55.0	3	298～1088	
$Cr_{(s)}+Cl_2=CrCl_{2(l)}$	−86900	−8.36	—	—	74.5	3	1088～1577	
$Cr_{(s)}+Cl_2=CrCl_{2(g)}$	−27700	6.26	—	—	−37.0	5	1577～2100	
$2/3Cr_{(s)}+Cl_2=2/3CrCl_{3(s)}$	−87400	−7.42	—	—	58.4	5	298～1200	

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

反　　应	ΔZ_T°，卡/克分子氯					误　差	温度范围	备　注
	A	B	$C\times10^3$	$D\times10^{-5}$	E	±千卡	K	
$2Cu_{(s)}+Cl_2=Cu_2Cl_{2(s)}$	−65330	−3.78	1.74	—	38.76	<0.5	298～703	
$2Cu_{(s)}+Cl_2=Cu_2Cl_{2(l)}$	−65590	−20.35	1.74	—	86.31	<0.6	703～1356	
$2Cu_{(l)}+Cl_2=Cu_2Cl_{2(l)}$	−68170	−8.75	—	—	54.24	<0.5	1356～1763	
$2Cu_{(l)}+Cl_2=Cu_2Cl_{2(g)}$	−31390	23.72	—	—	−72.03	<0.5	1763～2273	
$Fe_{(s)}+Cl_2=FeCl_{2(s)}$	−82800	−9.21	0.59	0.245	57.90	—	298～950	
$Fe_{(s)}+Cl_2=FeCl_{2(l)}$	−74750	−13.45	—	—	62.63	—	950～1299	
$Fe_{(s)}+Cl_2=FeCl_{2(g)}$	−29710	12.83	—	—	53.87	—	1299～1808	
$Fe_\alpha+Cl_2=FeCl_{2(s)}$	−82770	−6.98	—	—	50.84	1	298～950	
$Fe_\gamma+Cl_2=FeCl_{2(g)}$	−25250	23.0	—	—	−89.66	4	1300～1812	
$Fe_{(l)}+Cl_2=FeCl_{2(g)}$	−35240	10.36	—	—	−42.76	—	1809～2273	
$2FeCl_{2(s)}+Cl_2=2FeCl_{3(s)}$	−25900	—	—	—	38.7	1	400～500	
$2FeCl_{3(g)}=Fe_2Cl_{6(g)}$	−32550	—	—	—	31.65	1	778～978	
$2Hg_{(l)}+Cl_2=Hg_2Cl_{2(s)}$	−64350	−7.945	—	—	66.6	—	298～575	
$Hg_{(l)}+Cl_2=HgCl_{2(s)}$	−56340	−10.36	—	—	67.32	—	298～550	
$Hg_{(l)}+Cl_2=HgCl_{2(l)}$	−54630	−20.15	—	—	90.85	—	550～577	
$Hg_{(l)}+Cl_2=HgCl_{2(g)}$	−34670	2.92	—	—	−7.27	—	577～630	
$Hg_{(g)}+Cl_2=HgCl_{2(g)}$	−49360	—	—	—	24.23	—	630～2273	
$2K_{(s)}+Cl_2=2KCl_{(s)}$	−209800	—	—	—	48.0	1	298～1043	
$2K_{(l)}+Cl_2=2KCl_{(l)}$	−233200	—	—	—	70.4	1.5	1043～1680	

顶级地质论坛：http://bbs.38001.com/

续表

反　　应	ΔZ_T°，卡/克分子氯					误　差	温度范围	备　注
	A	B	$C\times10^{3}$	$D\times10^{-5}$	E	±千卡	K	
$2K_{(g)}+Cl_2=2KCl_{(g)}$	−132000	32.2	—	—	−93.08	2	1680～2300	
$Mg_{(g)}+Cl_2=MgCl_{2(g)}$	−154440	−9.88	—	—	68.18	1	298～923	
$Mg_{(s)}+Cl_2=MgCl_{2(s)}$	−154590	−9.07	0.7	−0.30	66.34	—	298～923	
$Mg_{(l)}+Cl_2=MgCl_{2(s)}$	−156310	−6.17	−0.68	−0.69	60.26	—	923～987	
$Mg_{(l)}+Cl_2=MgCl_{2(l)}$	−148380	−13.59	—	—	73.85	—	987～1380	
$Mg_{(g)}+Cl_2=MgCl_{2(l)}$	−184140	−19.0	—	—	116.74	—	1380～1691	
$Mg_{(g)}+Cl_2=MgCl_{2(g)}$	−134470	4.12	—	—	12.74	—	1691～2273	
$Mn_\alpha+Cl_2=MnCl_{2(s)}$	−116440	8.11	0.14	0.16	50.57	—	298～923	
$Mn_\alpha+Cl_2=MnCl_{2(l)}$	−110170	−18.61	1.71	0.525	79.53	—	923～1000	
$Mn_\beta+Cl_2=MnCl_{2(l)}$	−109970	−12.55	0.36	−0.34	61.98	—	1000～1374	
$Mn_\gamma+Cl_2=MnCl_{2(l)}$	−107430	−7.0	—	—	43.56	—	1374～1410	
$Mn_\Delta+Cl_2=MnCl_{2(l)}$	−107740	−6.82	—	—	43.22	—	1410～1463	
$Mn_\Delta+Cl_2=MnCl_{2(g)}$	−64310	16.21	—	—	−59.36	—	1463～1517	
$Mn_{(l)}+Cl_2=MnCl_{2(g)}$	−68220	15.59	—	—	54.81	—	1517～2273	
$2Na_{(s)}+Cl_2=2NaCl_{(s)}$	−197510	−7.55	1.44	—	64.18	—	298～371	
$2Na_{(l)}+Cl_2=2NaCl_{(s)}$	−197660	3.91	−3.92	—	37.13	—	371～1073	
$2Na_{(l)}+Cl_2=2NaCl_{(l)}$	−189000	−18.17	—	—	91.77	—	1073～1187	
$2Na_{(g)}+Cl_2=2NaCl_{(l)}$	−241060	−29.47	—	—	170.39	—	1187～1738	
$2Na_{(g)}+Cl_2=2NaCl_{(g)}$	−184850	3.09	—	—	3.76	—	1738～2273	

历级地质论坛: http://bbs.35001.com/
BBS.35001.COM

续表

反　　应	ΔZ°_{T}，卡/克分子氯					误　差	温度范围	备　注
	A	B	$C\times10^{3}$	$D\times10^{-5}$	K	±千卡	K	
$Ni_{\alpha}+Cl_2=NiCl_{2(s)}$	−76680	−10.44	1.92	—	64.13	—	298～626	
$Ni_{\beta}+Cl_2=NiCl_{2(s)}$	−76140	−4.15	−0.83	—	47.40	—	626～1260	
$Ni_{\beta}+Cl_2=NiCl_{2(g)}$	−19540	7.97	—	—	−35.91	—	1260～1725	
$Ni_{(l)}+Cl_2=NiCl_{2(g)}$	−23200	9.10	—	—	−37.62	—	1725～2273	
$Pb_{(s)}+Cl_2=PbCl_{2(s)}$	−86510	−4.22	−2.885	—	50.19	—	298～600.5	
$Pb_{(l)}+Cl_2=PbCl_{2(s)}$	−87480	−1.84	−3.895	—	45.8	—	600.5～771	
$Pb_{(l)}+Cl_2=PbCl_{2(l)}$	−87810	−26.63	—	—	114.79	—	771～1227	
$Pb_{(l)}+Cl_2=PbCl_{2(g)}$	−41580	4.68	—	—	−19.26	—	1227～2023	
$Pb_{(g)}+Cl_2=PbCl_{2(g)}$	−88010	—	—	—	19.17	—	2023～2273	
$2/3Sb_{(s)}+Cl_2=2/3SbCl_{3(s)}$	−62420	−11.81	—	—	64.98	—	298～346.6	
$2/3Sb_{(s)}+Cl_2=2/3SbCl_{3(l)}$	−61620	−19.9	—	—	83.2	—	346.6～494	
$2/3Sb_{(s)}+Cl_2=2/3SbCl_{3(g)}$	−49560	−2.764	—	—	−2.25	—	494～903.7	
$2/3Sb_{(l)}+Cl_2=2/3SbCl_{3(g)}$	−52230	4.10	—	—	−3.24	—	903.7～1713	
$2/3Sb_{(g)}+Cl_2=2/3SbCl_{3(g)}$	−86360	—	—	—	29.93	—	1713～2273	
$1/2Si_{(s)}+Cl_2=1/2SiCl_{4(l)}$	−78420	−14.81	—	—	70.0	—	298～330.2	
$1/2Si_{(s)}+Cl_2=1/2SiCl_{4(g)}$	−72650	0.3456	0.495	0.2525	14.13	—	330.2～1683	
$1/2Si_{(l)}+Cl_2=1/2SiCl_{4(g)}$	−75960	4.928	—	—	2.15	—	1683～2273	
$Sn_{(s)}+Cl_2=SnCl_{2(s)}$	−84630	−6.61	−1.96	—	56.97	—	298～505.1	
$Sn_{(l)}+Cl_2=SnCl_{2(s)}$	−87290	−13.31	—	—	79.37	—	505.1～520	

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/
地质网论坛 BBS.35001.COM

续表

反应	ΔZ，卡/克分子氯					误差	温度范围	备注
	A	B	$C\times10^{6}$	$D\times10^{-5}$	E	±千卡	K	
$Sn_{(l)}+Cl_2=SnCl_{2(l)}$	-85800	-20.04	—	—	94.76	0.5	520～896	
$Sn_{(l)}+Cl_2=SnCl_{2(g)}$	-55480	3.915	—	—	-4.76	0.5	896～2000	
$1/2Sn_{(l)}+Cl_2=1/2SnCl_{4(g)}$	-61250	—	—	—	18.0	2.5	500～1200	
$SnCl_{2(g)}+Cl_2=SnCl_{4(l)}$	-50170	-26.85	—	—	98.58	—	298～386	
$SnCl_{2(s)}+Cl_2=SnCl_{4(g)}$	-35660	10.18	—	—	-34.78	—	386～520	
$SnCl_{2(l)}+Cl_2=SnCl_{4(g)}$	-36710	18.84	—	—	-56.46	<0.5	520～890	
$SnCl_{2(g)}+Cl_2=SnCl_{4(g)}$	-66290	-3.22	—	—	41.66	<0.5	890～2000	
$1/2Ti_{(s)}+Cl_2=1/2TiCl_{4(l)}$	-91880	-17.22	—	—	76.80	—	298～409	
$1/2Ti_{(s)}+Cl_2=1/2TiCl_{4(g)}$	-83830	1.13	0.566	-1.083	9.60	—	409～2000	
$1/2V_{(s)}+Cl_2=1/2VCl_{4(g)}$	-77750	-0.425	—	—	22.875	10	430～1000	
$Zn_{(s)}+Cl_2=ZnCl_{2(s)}$	-100320	-5.460	-2.37	—	54.63	—	298～548	
$Zn_{(s)}+Cl_2=ZnCl_{2(l)}$	-98060	-24.11	1.63	—	99.42	—	548～692.7	
$Zn_{(l)}+Cl_2=ZnCl_{2(l)}$	-98550	18.72	0.555	—	85.56	—	692～1029	
$Zn_{(l)}+Cl_2=ZnCl_{2(g)}$	-56680	7.14	—	—	-32.43	—	1029～1180	
$Zn_{(g)}+Cl_2=ZnCl_{2(g)}$	-87770	—	—	—	15.84	—	1180～2273	
$1/2Zr_{(s)}+Cl_2=1/2ZrCl_{4(s)}$	-117050	-12.62	1.066	0.755	72.55	—	298～604	
$1/2Zr_{(s)}+Cl_2=1/2ZrCl_{4(g)}$	-100810	-0.12	1.066	-0.20	11.14	—	604～1773	

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

附录 Ⅳ　氯化物的蒸气压

$$\log P = AT^{-1} + B\log T + CT + D$$

附表 Ⅳ-1　　氯化物的蒸气压

氯化物	$\log P$，毫米汞柱				温度范围 K	备注
	A	B	$C\cdot10^3$	D		
AgCl	−11830	−0.30	−1.02	12.39	$298\sim T_2$	T_2—熔点
AgCl	−11320	−2.55	—	17.34	$T_2\sim T_3$	T_3—沸点
Al_2Cl_6	−6360	3.77	−6.12	9.66	$298\sim T_3'$	T_3'—升华点
$AsCl_3$	−2660	−5.83	—	24.76	$T_2\sim T_3$	T_1—相变点
BCl_3	−2115	−7.04	—	27.56	$T_2\sim T_3$	
Be_2Cl_4	−8970	−7.65	—	37.0	$298\sim T_2$	
$BeCl_2$	−7870	−5.03	—	27.15	$298\sim T_2$	
$BeCl_2$	−7220	−5.03	—	26.28	$T_2\sim T_3$	
$BiCl_3$	−5980	−7.04	—	31.38	$T_2\sim T_3$	
CCl_4	−2400	−5.30	—	23.60	$T_2\sim T_3$	
$CdCl_2$	−9270	−2.11	—	17.46	$298\sim T_2$	
$CdCl_2$	−9183	−5.04	—	25.907	$T_2\sim T_3$	
$CoCl_2$	−14150	−5.03	—	30.10	$298\sim T_2$	
$CoCl_2$	−11050	−6.03	—	27.06	$T_2\sim T_3$	
$CrCl_2$	−14000	−0.62	−0.58	15.14	$298\sim T_2$	
$CrCl_2$	−13800	−5.03	—	27.7	$T_2\sim T_3$	
$CrCl_3$	−13950	−0.73	−0.77	17.49	$298\sim T_3'$	
CrO_2Cl_2	−3340	−9.08	—	34.94	$T_2\sim T_3$	
CsCl	−10800	−3.02	—	19.99	$700\sim T_2$	
CsCl	−9815	−3.52	—	20.38	$T_2\sim T_3$	
CuCl	−10170	—	—	8.04	1000～1900	
CuCl	−10500	—	—	8.6	$T_2\sim T_3$	
Cu_2Cl_2	−3750	—	—	4.90	900～1800	
Cu_3Cl_3	−5050	—	—	6.24	$T_2\sim T_3$	
$FeCl_2$	−9475	−5.23	—	26.53	$T_2\sim T_3$	
Fe_2Cl_6	−10754	−12.64	—	55.808	$298\sim T_2$	$+1.355\times10^5T^{-2}$
$FeCl_3$	−6520	−15.11	—	56.7	$>T_2$	
$GaCl_3$	−4886	−6.44	—	29.14	$T_2\sim T_3$	
$GeCl_4$	−2940	−9.08	—	34.27	$T_2\sim T_3$	

地信网论坛 BBS.35001.COM
高效地质论坛：http://bbs.35001.com/

续表

氯化物	$\log P$，毫米汞柱				温度范围	备注
	A	B	$C\cdot10^3$	D	K	
$HfCl_4$	−5390	—	—	12.00	—	
$HgCl_2$	−4580	−2.0	—	16.39	$298\sim T_2$	
$InCl$	−4640	—	—	8.03	$T_2\sim T_3$	
$InCl$	−8270	—	—	13.62	$500\sim T_3'$	
KCl	−12230	−3.0	—	20.34	$298\sim T_2$	
KCl	−10710	−3.0	—	18.91	$T_2\sim T_3$	
$LiCl$	−10760	−4.02	—	22.30	$T_2\sim T_3$	
$MgCl_2$	−10840	−5.03	—	25.53	$T_2\sim T_3$	
$MnCl_2$	−10606	−4.33	—	23.68	$T_2\sim T_3$	
$MoCl_5$	−6210	—	—	13.10	$298\sim T_2$	
$NaCl$	−12440	−0.90	−0.46	14.32	$298\sim T_2$	
$NaCl$	−11530	−3.48	—	20.77	$T_2\sim T_3$	
$NbCl_4$	−6870	—	—	12.30	577～651	
$NbCl_4$	−4370	—	—	11.51	$403\sim T_2$	
$NbCl_4$	−2870	—	—	8.37	$T_2\sim T_3$	
$NiCl_2$	−13300	−2.68	—	21.88	$298\sim T_3'$	
PCl_3	−2370	−5.14	—	22.74	$273\sim T_3$	
PCl_5	−3520	—	—	11.035	373～432	
$POCl_3$	−1830	—	—	7.72	$273\sim T_3$	
$PbCl_2$	−9890	−0.95	−0.91	15.36	$298\sim T_2$	
$PbCl_2$	−10000	−6.65	—	31.60	$T_2\sim T_3$	
$PuCl_3$	−18270	−5.34	—	32.60	$298\sim T_2$	
$PuCl_3$	−15490	−6.45	—	31.76	$T_2\sim T_3$	
$RbCl$	−11670	−3.0	—	20.157	$298\sim T_2$	
$RbCl$	−10300	−3.0	—	18.77	$T_2\sim T_3$	
SO_2Cl_2	−1660	—	—	7.65	$T_2\sim T_3$	
$SbCl_3$	−3460	3.88	−5.6	2.81	$298\sim T_2$	
$SbCl_3$	−3770	−7.04	—	29.48	$T_2\sim T_3$	
$SbCl_5$	−2530	—	—	8.56	$T_2\sim 350$	
$ScCl_3$	−14200	—	—	14.37	1065～1233	
$SiCl_4$	−1672	—	—	7.64	274～333	
$SnCl_4$	−1925	—	—	7.865	$298\sim T_2$	
$TaCl_5$	−6275	−7.04	—	34.305	$298\sim T_2$	
$TaCl_5$	−2975	—	—	8.68	$T_2\sim T_3$	

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

氯化物	$\log P$，毫米汞柱				温度范围	备注
	A	B	$C\cdot10^3$	D	K	
$TeCl_2$	−3350	—	—	8.51	$T_2\sim T_3$	
$ThCl_4$	−12900	—	—	14.30	974～1043	
$ThCl_4$	−7980	—	—	9.57	1043～1186	
$TiCl_3$	−9420	−2.57	—	16.68	$298\sim T_2$	
$TiCl_4$	−2919	−5.788	—	25.129	$298\sim T_3$	
TlCl	−7370	−2.11	—	16.49	$298\sim T_2$	
TlCl	−6650	−2.62	—	16.92	$T_2\sim T_3$	
VCl_4	−2875	−6.07	—	25.56	$298\sim T_2$	
$VOCl_3$	−1921	—	—	7.70	$298\sim T_3$	
WCl_6	−3670	—	—	9.50	$413\sim T_2$	
WCl_5	−2760	—	—	7.72	$T_2\sim T_3$	
WCl_3	−4580	—	—	10.73	$425\sim T_1$	
WCl_4	−4080	—	—	9.73	$T_1\sim T_2$	
WCl_3	−3050	—	—	7.87	$T_2\sim T_3$	
$ZnCl_2$	−8500	−1.50	—	16.61	$298\sim T_2$	
$ZnCl_2$	−8440	−5.03	—	26.37	$T_2\sim T_3$	
$ZrCl_4$	−6600	−1.61	−1.78	19.35	$298\sim T_3'$	

地信网论坛 BBS.35001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/

附录 V　某些氯化络离子的不稳定常数

逐级不稳定常数 k 及总不稳定常数 K 定义为：

$$MCl_i \rightleftharpoons MCl_{i-1} + Cl^-$$

$$k = \frac{[MCl_{i-1}][Cl^-]}{[MCl_i]} \qquad pk = -\log k$$

$$MCl_i \rightleftharpoons M^{i+} + iCl^-$$

$$K = \frac{[M^{i+}][Cl^-]^i}{[MCl_i]} \qquad pK = -\log K$$

下表中所列离子强度为离子浓度与其电荷平方的乘积的½。未标明时，则不稳定常数值属于具有最终离子强度值（即未外推至零）的溶液。

附表 V-1　　某些氯化络离子的不稳定常数

络离子	温度°C	离子强度	测定方法	k_i	pk	K	pK
Ag_2Cl^+	室温	—	溶度	—	—	2×10^{-7}	6.7
$AgCl$	25	0.0	溶度	2.04×10^{-3}	2.69	2.04×10^{-3}	2.69
$AgCl_2^-$	25	0.0	溶度	8.7×10^{-3}	2.06	1.76×10^{-5}	4.75
$AgCl_3^{2-}$	25	5.0	电位	—	—	4.0×10^{-5}	5.40
$AgCl_4^{3-}$	25	0.0	溶度	—	—	1.2×10^{-5}	5.92
$AgCl_4^{3-}$	25	5.0	电位	1.2	−0.08	4.8×10^{-5}	5.32
$AuCl_4^-$	18	—	电位	—	—	5×10^{-22}	21.30
$BiCl^{2+}$	25	1.0—2.0	溶度	3.6×10^{-3}	2.44	3.6×10^{-3}	2.44
$BiCl_2^+$	25	1.0—2.0	溶度	0.22	0.66	7.9×10^{-4}	3.10
$BiCl_3$	25	1.0—2.0	溶度	0.23	0.64	1.8×10^{-4}	3.74
$BiCl_4^-$	25	1.0—2.0	溶度	0.94	0.03	1.7×10^{-4}	3.77
$BiCl_5^{2-}$	18	2.5	电位	—	—	2×10^{-7}	5.7
$BiCl_6^{3-}$	18	1.6	电位	—	—	3.8×10^{-7}	6.4
$CdCl^+$	25	1.0	电位	4.5×10^{-2}	1.35	4.5×10^{-2}	1.35
$CdCl^+$	25	3.0	极谱	2.86×10^{-2}	1.54	2.86×10^{-2}	1.54
$CdCl_2$	25	1.0	电位	3.7×10^{-1}	0.43	1.67×10^{-2}	1.78
$CdCl_2$	25	3.0	极谱	3.0×10^{-1}	0.52	8.7×10^{-3}	2.06
$CdCl_3^-$	25	3.0	极谱	0.41	0.40	3.4×10^{-3}	2.46

电信网论坛 BBS.3S001.COM
无线电论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

络离子	温度℃	离子强度	测定方法		pk	K	pK
$CdCl_4^{2-}$	18	1.0～1.6	溶度	—	—	9.3×10^{-3}	2.0
$CdCl_6^{4-}$	25	0.0	极谱	—	—	3.8×10^{-3}	2.58
$CeCl^{2+}$	18	0.0	离子交换	0.33	0.48	0.33	0.48
$CrCl_2^+$	室温	0.0	电导	—	—	1.26×10^{-2}	1.9
$CuCl_3^{2-}$	18	0.67	电位	—	—	5.01×10^{-6}	5.30
$CuCl_2^-$	室温	—	—	—	—	3×10^{-5}	—
$CuCl^+$	25.2	1.0	分光光度	0.77	0.11	0.77	0.11
$CuCl_2$	25.2	1.0	分光光度	4.3	−0.63	3.3	−0.52
$FeCl^+$	25	—	—	3.974×10^{-2}	—	—	—
$FeCl_2$	25	—		7.09×10^{-2}	—	—	—
$FeCl^{2+}$	25	0	分光光度	3.3×10^{-2}	1.48	3.3×10^{-2}	1.48
$FeCl^{2+}$	26.7	1	同上	0.24	0.62	0.24	0.62
$FeCl^{2+}$	20	2	同上	0.175	0.76	0.175	0.76
$FeCl_2^+$	25	0	同上	0.22	0.65	7.4×10^{-3}	2.13
$FeCl_2^+$	26.7	1	同上	0.76	0.12	1.8×10^{-1}	0.74
$FeCl_2^+$	20	2	同上	0.5	0.3	8.7×10^{-2}	1.06
$FeCl_3$	25	0	同上	10	−1.0	7.4×10^{-2}	1.13
$FeCl_3$	26.5	1	同上	25	−1.4	4.6	−0.66
$GaCl^{2+}$	—	0.5	—	1	0	1	0
$HgCl^+$	25	0.5	电位	5.4×10^{-6}	5.27	5.4×10^{-6}	5.27
$HgCl_2$	25	0.5	同上	3.1×10^{-8}	7.51	1.7×10^{-13}	12.78
$HgCl_3^-$	25	0.5	同上	7.2×10^{-7}	1.1	1.2×10^{-14}	13.92
$HgCl_4^{2-}$	25	0.5	同上	0.10	1.0	1.2×10^{-15}	14.92
$InCl^{2+}$	25	1.0	离子交换	3.8×10^{-2}	1.42	3.8×10^{-2}	1.42
$InCl_2^+$	25	1	同上	0.15	0.81	5.9×10^{-3}	2.23
$InCl_2$	25	1	同上	0.1	1.0	5.9×10^{-4}	3.23
$MnCl^{2+}$	25.2	2	动力	0.11	0.96	0.11	0.96
$PbCl^+$	25	0	极谱	2.3×10^{-2}	1.64	2.3×10^{-2}	1.64
$PbCl_3^-$	25	0	极谱	—	—	1.4×10^{-2}	1.85
$PdCl_4^{2-}$	30	1.0～4.0	电位	—	—	6×10^{-14}	13.22
$PtCl_4^{2-}$	—	—	电位	—	—	10^{-16}	16
$PuCl^{3+}$	25	2	分光光度	2.5	−0.4	2.5	−0.9
$SnCl^+$	25	3	电位	8.9×10^{-2}	1.05	8.9×10^{-2}	1.05
$SnCl_2$	25	3	电位	0.22	0.65	2.0×10^{-2}	1.70

地质网论坛 BBS.53001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.53001.com/

续表

络离子	温度°C	离子强度	测定方法		pA	K	pA
$SnCl_3^-$	25	3	电位	1.05	0.02	2.1×10^{-2}	1.68
$ThCl^{3+}$	25	0.6	分配	0.57	0.25	0.57	0.75
$ThCl^{3+}$	25	4	分配	0.77	0.12	0.77	0.12
$ThCl_2^{2+}$	25	4	分配	10.5	−1.02	8.00	−0.9
$ThCl_3^+$	25	4	分配	3.4	−0.53	27	−1.43
$ThCl_4$	25	4	分配	2.6	−0.42	71	−1.85
$TlCl$	25	0	溶度	0.21	0.68	0.21	0.68
$TlCl^{2+}$	25	0.1～0.2	电位	8×10^{-9}	8.1	8×10^{-9}	8.1
$TlCl_2^+$	25	0.1～0.2	电位	3.2×10^{-13}	15.52	2.6×10^{-14}	13.6
$TlCl_3$	25	0.1～0.2	电位	1.3×10^{-13}	12.26	1.6×10^{-16}	15.8
$TlCl_4^-$	25	0.1～0.2	电位	2.5×10^{-13}	12.6	4×10^{-19}	18.4
UCl^{4+}	25	3	分光光度	0.143	0.85	0.143	0.85
UCl^{3+}	25	0.5	同上	1.6	−0.20	1.6	−0.20
UO_2Cl^+	20	—	同上	2.0	−0.3	2.0	−0.3
$ZnCl^+$	25	3.0	电位	1.54	−0.19	1.54	0.19
$ZnCl_2$	25	3.0	电位	2.60	−0.41	4.00	−0.6
$ZnCl_3^-$	25	3.0	电位	0.18	0.75	0.71	0.15

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
地信网论坛 BBS.3S001.COM

附录Ⅵ　氯化物的溶解度

附表 Ⅵ-1　　氯化物在水中的溶解度

氯化物	单位	温度 ℃								与溶液处于平衡时的固相
		0	20	40	50	60	80	90	100	
NH_4Cl	B	23.0	27.1	31.4	33.5	35.6	39.6	41.6	43.5	NH_4Cl
$BaCl_2$	B	24.0	26.3	29.0	30.4	31.7	34.4	35.7	37.0	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
$FeCl_2$	B	—	40.7	—	45.7	—	51	51.2	51.5	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$，>80℃为$FeCl_2 \cdot 2H_2O$
$FeCl_3$	B	42.7	47.9	60(37°)	75.9	84(66°)	84	—	84.3	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，>35℃为$FeCl_3 \cdot 5H_2O$
$CdCl_2$	B	47.4	4.53(25°)	57.5	—	57.6	58.4	—	59.5	$CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$，>40℃为$CdCl_2 \cdot H_2O$
KCl	B	21.9	25.6	28.7	30.6	31.3	33.7	35.0	35.9	KCl
$CaCl_2$	B	37.5	42.7	53.5	—	57.8	69.5	60.4	61.4	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$，>60℃为$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
$CoCl_2$	B	30.2	34.9	39.4	40.3	48.4	49.0	—	50.7	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$，>60℃为$CoCl_2 \cdot 2H_2O$
LiCl	B	40.8	45.8(25℃)	47.4	48.6	49.9	53.1	—	56.7	$LiCl \cdot 2H_2O$，>20℃为$LiCl \cdot H_2O$
$MgCl_2$	B	34.6	35.3	36.5	—	37.9	39.8	40.97	42.44	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
$MnCl_2$	B	38.3(8℃)	43.6(25°)	44.7(30°)	49.5	52.1	53	—	53.7	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$，>80℃为$MnCl_2 \cdot 2H_2O$

顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

氯化物	单位	温度 ℃								与溶液处于平衡时的固相
		0	20	40	50	60	80	90	100	
$CuCl_2$	B	40.7	42.2	44.7	45.0	46.7	49.8(82°)	50.9	52.8	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$
NaCl	B	26.28	26.11	26.68	26.86	27.07	27.55	27.81	28.15	$NaCl \cdot 2H_2O$，>10°C为NaCl
$NiCl_2$	B	34.5	37.9	42.2	43.2	46.1(64°)	46.2(70°)	46.5	46.7	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$，>75°C为$NiCl_2 \cdot 2H_2O$
$SnCl_2$	A	84.4	21(15°)	—	—	—	—	—	—	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$
$HgCl_2$	B	4.12	6.8	8.76	10.2	12.2	19.6	27.1	35.1	$HgCl_2$
$PbCl_2$	B	0.64	1.05(25°)	1.55(45°)	—	2.08(65°)	2.65	3.84	3.20	$PbCl_2$
AgCl	B	0.56×10^{-4} (2°)	0.19×10^{-3} (25°)	0.274×10^{-3}(34°)	0.52×10^{-3}				0.0207	AgCl
$SrCl_2$	B	30.7	35.0	40.0	42.7	45.4	48.0	49.0	50.5	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$，>70°C为$SrCl_2 \cdot 2H_2O$
TlCl	B	0.17	0.32	0.60	—	1.01	1.68	—	1.93	TlCl
$ZnCl_2$	B	67.5	78.6	81.9	81.3(28°)	83	84.4	—	86.0	$ZnCl_2 \cdot 3H_2O$，>10°C$ZnCl_2 \cdot 2.5H_2O$，>20°C为$ZnCl_2 \cdot 1.5H_2O$，>28°C为$ZnCl_2 \cdot H_2O$，>40°C为$ZnCl_2$
$SbCl_3$	B	85.05	90.10	93.19	95.04	97.84	—	—	—	

顶级地质论坛：http://bbs.35001.com/ 地质网论坛 BBS.35001.COM

续表

氯化物	单位	温度 ℃								与溶液处于平衡时的固相
		0	20	40	50	60	80	90	100	
AgCl	克/升	0.7×10^{-3}	0.155×10^{-2}	0.3×10^{-2}	0.54×10^{-2}	—	—	—	0.021	
CuCl	B		1.5(25°)							
$AuCl_3$	B		40.5							
HgCl	B		3.8×10^{-5}							
$PtCl_4$	B		58.7(25°)							
CCl_4	B	0.097	0.080	0.085						

注：表中所列为制取饱和溶液所需溶解的氯化物数量，其中A为100克水中晶体氯化物克数，B为100克饱和水溶液中无水氯化物克数。

附表 Ⅵ-2　　在25℃下$FeCl_2$-$FeCl_3$相互溶解度

化合物	100克饱和溶液中的克数						
$FeCl_2$	0.0	7.1	14.6	22.8	31.4	36.9	39.2
$FeCl_3$	44.7	42.0	30.4	19.6	9.9	4.0	0.0

质级地质论坛：http://bbs.3s001.com/
BBS.3S001.COM 地质网论坛

附表 Ⅵ-3　　$CuCl$在$CuCl_2$及HCl溶液中的饱和浓度

温　度，℃	0	25	50	80	100
HCl，重量%	34.7	30	27.6	23.25	19.27
$CuCl_2$，重量%	19.02	21.9	26.0	29.23	30.0
$CuCl_2$，克/升	134.5	260	435.7	536.5	661.9
$CuCl$，克/升	15.8	40.7	63.8	78.7	87.4

附表 Ⅵ-4　　$CuCl$在NaCl溶液中之溶解度（重量%）

NaCl 的　浓　度	14℃	40℃	90℃
NaCl饱和浓度	6	8	16
$NaCl:H_2O=15:100$	3.5	6	10
$NaCl:H_2O=5:100$	—	1.1	2.6

地信网论坛
BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

附录Ⅶ　水溶液中若干离子(化合物)的标准化学位 μ^0(卡)

离　子	μ	离　子	μ^0
Ag^+	18430	CrO_4^{2-}	−176100
Ag^{2+}	64100	$CrOH^{2+}$	−103000
Al^{3+}	−115000	$Cr(OH)_2^+$	−151210
AsO^+	−39100	Cs^+	−67410
$HAsO_2$	−96250	Cu^+	12000
AsO_4^{3-}	−152000	Cu^{2+}	16530
Au^+	39000	F^-	−66080
Au^{3+}	103600	Fe^{2+}	−20300
$AuCl_4^-$	−56200	Fe^{3+}	−2530
$Au(CN)_2^-$	61500	$FeOH^{2+}$	−55910
Ba^{2+}	−134000	$Fe(OH)_2^+$	−106200
Be^{2+}	−85200	Ga^{2+}	−21000
Br^-	−24574	Ga^{3+}	−36600
CN^-	39600	Ge^{3+}	−132180
CO_3^{2-}	−126220	H^+	0
Ca^{2+}	−132180	Hg^{2+}	39380
Bi^{3+}	14830	Hg_2^{2+}	36350
$BiOH^{2+}$	−39130	In^+	−3200
BiO^+	−34640	In^{2+}	−12400
Ce^{3+}	−171750	In^{3+}	−23700
Cd^{2+}	−18580	I^-	−12350
Cl^-	−31350	K^+	−67460
Cl_2(溶解)	1650	La^{3+}	−174500
ClO^-	−8900	Li^+	−70220
ClO_2^-	2740	Mg^{2+}	−108990
ClO_3^-	−620	Mn^{2+}	−54400
ClO_4^-	−2470	Mn^{3+}	−19600
Co^{2+}	−12800	Mo^{3+}	−13800
Co^{3+}	28900	Nd^{3+}	−168200
Cr^{2+}	−42100	NH_4^+	−19000
Cr^{3+}	−51500	NO_2^-	−8250

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

续表

离　子	μ^0	离　子	μ^0
NO_3^-	−26430	SO_4^{2-}	−177340
Na^+	−62589	$S_2O_3^{2-}$	−127200
Ni^{2+}	−11530	Sc^{3+}	−143700
Np^{4+}	−124900	Se^{2-}	42600
OH^-	−37595	H_2SiO_3	−242000
Pb^{2+}	−6810	$HSiO_3^-$	−228360
Pb^{4+}	72300	SiO_3^{2-}	−212000
Pd^{2+}	45500	Sn^{2+}	−6275
Ir^{3+}	80000	Sn^{4+}	650
Pm^{3+}	−167600	Tl^+	−7755
Pt^{2+}	54800	Tl^{3+}	50000
$PtCl_4^{2-}$	−91900	Sm^{2+}	−14394
$PtCl_6^{2-}$	−123100	Sm^{3+}	−167000
Po^{2+}	30000	Th^{4+}	−175200
Ra^{2+}	−134500	U^{3+}	−124400
Rb^+	−67450	U^{4+}	−138400
Rh^+	14000	UO_2^+	−237600
Rb^{2+}	28000	UO_2^{2+}	−236400
Rb^{3+}	55000	V^{2+}	−54200
Ru^{2+}	21000	V^{3+}	−60080
S^{2-}	21958	Ti^{2+}	−75100
H_2S	−7892	Ti^{3+}	−83500
HS^-	3010	Zn^{2+}	−35184
SO_3^{2-}	−116100	Zr^{4+}	−142000

地信网论坛 BBS.3S001.COM
顶级地质论坛：http://bbs.3s001.com/

附录Ⅶ　液氯使用安全知识

一、液氯包装容器安全的基本条件

1．容器内温度＜45℃。

2．每公斤液氯需 0.825 升以上容积（充装系数≥1.21 公斤/升）。

3．钢瓶工作压力 30 公斤/厘米²以下，0.5 吨、1.0 吨钢瓶工作压力一般为 22 公斤/厘米²。

4．一定装有安全塞（熔点 65℃±2℃），防止爆裂。

5．正常使用时至少每两年检查一次。

二、运输管理

1．安全帽要盖紧。

2．瓶帽不许向下，禁止抛滑。

3．车辆运输时钢瓶要放平，按车箱横向放置加以固定；牛马未卸套以前不应装卸液氯。

4．避免日光曝晒。

5．应使充氯容器保持在 40 ℃以下后再行搬运（夏季规定运输的时间）。

三、贮存及保管

1．防晒并远离热源，不应大量贮存在 35℃以上的地方。

2．不得和易燃、易爆物混存在一起。

3．放置整齐，留有通道。

4．放好后加以固定，防止滚动。

5．安全帽紧盖。

6．场地要备有灭火器、黄砂及石灰池或碱液池等专用防火防毒设备。

7．液氯瓶存放期不超过三个月，先到先用。

四、液氯的使用

1．使用流程一般包括台秤、缓冲器、调节阀、压力计、转子流量计及配管等；必须注意配管时要防止反应器内东西倒流到液氯钢瓶内；缓冲器是必须的，并应装上压力表及排污装置。

2．使用现场温度不应超过 40℃。

3．不得使钢瓶受到碰击。

4．检查充填系数是否会大于 1.21 公斤/升。

地信网论坛 BBS.3S001.COM

5．小钢瓶直立使用；0.5 吨、 1.0 吨钢瓶水平使用， 并使针形阀联线在铅垂方向，此时上部导管可放气体，下面导管放液体。

6．各管道联接处必须严格检查。

7．钢瓶放氯过慢不能满足需要，可以并联几个同时放出，仍不够时可以用温水（温度≯45℃，一般用自来水）加热钢瓶。

8．钢瓶用毕时尚应保持 0.3～0.5 公斤/厘米²的 残 余压力， 以 1 吨钢瓶为例应残留氯约 6 公斤。

9．液氯瓶不能改装其它产品。

五、事故处理方法

1．钢瓶焊缝漏气时，把部位向上用布或铁箍衬橡皮扎紧，尽快使用，人员带防毒面具；处理漏气时，一定要把漏气部位向上。

2．漏气严重则投放水、石灰或碱液池中，或用钟罩将瓶罩住负压抽入处理塔内以碱液处理。

3．安全塞漏气，一般可轻轻用锄头把合金堵敲一敲，做上记号，迅速用完调换。

4．瓶头折断可用木针或铁针按紧，小心打入孔内堵漏，然后用处理器从安全塞处排放，尽快用完调换针形阀及安全塞。

5．处理事故时，人员应站在上风方向；对于急性吸入中毒者，应迅速离开现场，移到通风良好的环境，呼吸新鲜空气，及时治疗。

检查漏气最简单的方法是，用一敞口的氨水瓶，靠近各接缝处不断移动，如有漏泄，即产生氯化铵的白雾。

附录主要参考资料

[1] Л. П. Рузинов ит. д.,Равновесные Превращение Металлургических Реакций,1975。

[2] Kubaschewski and Evans, Metallurgical Thermochemistry, 1958。

[3] А. Н. Крестовников ит. д., Справочник по Расчетам Равновесий Металлургических Реакций,1963。

[4] Н. Н. Мурач. Справочник Металлурга по Цветным Металлам, 1953。

[5] М.Х. Карапетьянц, Химическая Термодинамика.1953。

[6] К. Б. 雅齐米尔斯基等著，王夔等译，络合物的不稳定常数，科学出版