CONSERVATION AND UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES

Ca²⁺-CO₃²⁻-Gly⁻-H₂O体系热力学分析^{*}

窦爱春¹,刘云建¹,苏明如¹,扬天足²

(1. 江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013:2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要:根据碳酸钙在氨基乙酸盐体系(Gly-H₂O体系)中的溶解热力学平衡方程建立了其溶解热力学模型, 分别分析了 298 K 时体系中钙离子总浓度、游离钙离子浓度、游离氨基乙酸根离子浓度、游离碳酸根离子浓 度、钙物种分布以及氨基乙酸根物种分布热力学结果。结果表明,在酸性氨基乙酸盐体系中(pH <7),碳酸 钙溶解以酸浸作用为主,碳酸钙可以大量溶于酸性氨基乙酸盐体系中;在碱性氨基乙酸盐体系中(7 < pH < 14),碳酸钙溶解以氨基乙酸根离子与钙离子配合作用为主,由于氨基乙酸根离子与钙离子配合能力较弱, 碳酸钙不可能溶于碱性氨基乙酸盐体系中。

关键词:CaCO3;热力学;氨基乙酸

中图分类号:TF803.2⁺1 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2017)03-0058-07 DOI:10.13779/j. cnki. issn1001-0076.2017.03.011

Thermomechanical Analysis of Ca²⁺-CO₃²⁻Gly-H₂O System

DOU Aichun¹, LIU Yunjian¹, SU Mingru¹, YANG Tianzu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. College of metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The thermodynamics model of dissolution was established according to the thermodynam – ic equilibrium equation of calcium carbonate dissolution in the glycine system ($Gly-H_2O$ system). The total concentration of calcium ions, free calcium ion concentration, free glycine ion concentration, free carbonate ion concentration, calcium species distribution, and glycine species distribution were analyzed at 298 K. The results showed that calcium carbonate could be dissolved in acidic glycine system (pH < 7). The dissolution of calcium carbonate was mainly attributed to the acid leaching effect. In the alkaline glycine system (7 < pH < 14), calcium carbonate was dissolved with the aid of glycine ions and calcium ions. Due to the weak reaction ability of glycine ions and calcium ions, calcium carbonate could not be dissolved in alkaline glycine system.

Key words: calcium carbonate; thermodynamics; glycine

随着有色金属工业的发展,易选冶的有色金属 硫化矿资源日益枯竭。在全球性资源紧缺的大环境 下,以往选冶难度大、成本高的复杂次生氧化矿资源 再次成为关注焦点,特别是铜、镍、铅、锌等战略性有 色金属资源。此类次生氧化矿资源因有价金属品位 低、杂质含量高,一直以来未得到有效利用,这也是

* 收稿日期:2017-03-13

通信作者:刘云建,男,博士,副教授,研究方向为有色金属冶金及电池材料,E-mail:lyjian122331@yahoo.com.cn。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604124);江苏省自然科学资金资助项目(BK20140558);江苏大学高级人才 资金资助项目(13JDC097)

作者简介:;窦爱春,男,博士,讲师,研究方向为贵、重金属资源化利用,E-mail:aichund@163.com。

制约此类次生氧化矿资源利用的主要原因,特别是 近年来酸雨对此类氧化矿的淋溶影响,尚存在着一 定程度上的环境隐患。如何有效处理此类复杂氧化 矿资源则显得尤为重要。

铜、镍、铅、锌等次生氧化矿用火法处理时,受制 于其主金属品位,难以得到较好的金属回收率,且处 理成本较高;而用酸法[1-8]处理时,因其中主要杂质 为酸溶性的钙、镁、铁、硅等,导致酸耗高,且酸浸液 后续净化处理复杂:配合物体系处理此类次生氧化 矿是一种很好的研究思路,如氨法^[9-13]和碱 法[14-17]利用配合物体系中配体对主金属与杂质离 子的配合物能力差异可实现选择性浸出,试剂消耗 较少,浸出液净化简单,具有较好的应用前景。氨法 和碱法在处理氧化锌矿领域属于较为成熟的工艺, 相关理论和实验研究较多,且氨法和碱法已经拓展 到处理氧化铜矿^[18-19]、红土镍矿^[20]和氧化铅 矿^[21],进展较快。但不可否认的是,氨法和碱法涉 及的配体仅为 NH₃、Cl⁻以及 OH⁻,因其配体本身性 质以及其与金属离子配合能力问题,在某种程度上 限制了其大规模工业化应用。

近年来,氨基酸盐法^[22-25]处理此类次生氧化矿 的研究为配合物体系发展注入了新的活力。诚然, 相对于现有的氨法和碱法所研无机配体,采用氨基 酸类配体可能会带来处理成本的增加,但不可否认 的是,氨基酸类配体与金属离子配合能力比现有的 NH₃、Cl⁻以及 OH⁻更强,氨基酸本身对人体和环境 毒副作用小,且氨基酸盐法浸出过程为弱碱性条件, 操作体系温和。

氨基乙酸(glycine 又名甘氨酸)常温下为白色 固体,是最为简单的氨基酸。用文献^[26]中配体配合 能力评价方法对氨基乙酸根离子(Gly⁻)配合能力 进行评价发现,Gly⁻对Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺以及 Cd²⁺均具有较强的配合能力,且试剂氨基乙酸价格 相对于其它氨基酸较为低廉,由此可见,氨基乙酸盐 法处理此类金属的次生氧化矿非常具有应用前景。

碳酸钙为上述次生氧化矿中大宗杂质之一,本 文对 Ca²⁺-CO₃²⁻Gly-H₂O 体系热力学进行了深入研 究,构建了 CaCO₃ 在 Gly-H₂O 体系中溶解平衡热力 学模型,揭示了钙在体系中的溶解行为规律,为氨基 乙酸盐法对钙的选择性提供理论依据。

1 热力学模型

在Car方数据Gly-H2O体系中,CaCO3为仅有的

平衡固相,体系中反应包括: $CaCO_3$ 离解反应;Gly⁻、 $CO_3^{2^-}$ 、 HCO_3^{-} 、 OH^- 与 Ca^{2^+} 的配合反应; Gly^- 、 $CO_3^{2^-}$ 加质子反应;水的离解反应。热力学模型基 于以上反应平衡建立。

1.1 CaCO3 离解平衡

CaCO3 离解反应如下,

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
(1)

CaCO₃ 溶度积可表述为

$$K_{\rm sp} = \left[\operatorname{Ca}^{2+} \right] \left[\operatorname{CO}_{3}^{2-} \right]$$
(2)

若不考虑空气中 CO₂ 在水溶液中溶解平衡,即 Ca²⁺-CO₃²⁻Gly⁻H₂O 体系中,CO₃²⁻全部由 CaCO₃ 离 解所引入,则有

$$\left[\operatorname{Ca}^{2^{+}}\right]_{\mathrm{T}} = \left[\operatorname{CO}_{3}^{2^{-}}\right]_{\mathrm{T}}$$
(3)

1.2 CO₃²⁻平衡

体系中 CO₃²⁻可与 H⁺发生加质子反应,相关反 应及反应常数表示为:

$$CO_{3}^{2^{-}} + xH^{+} \rightleftharpoons H_{x}CO_{3}^{x-2}$$

$$\beta_{hx} = \frac{[H_{x}XO_{3}^{x-2}]}{[CO_{3}^{2^{-}}][H^{+}]^{x}} \qquad (x = 1, 2)$$
(4)

除 CO₃²⁻ 自身加质子反应外, CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 均可与 Ca²⁺形成配合物,相关反应及其配合物稳定 常数分别表述如下:

$$CO^{2^{+}} + CO_{3}^{2^{-}} \rightleftharpoons CaCO_{3(aq)}$$

$$\beta_{c} = \frac{\left[CaCO_{3(aq)}\right]}{\left[Ca^{2^{+}}\right]\left[CO_{3}^{2^{-}}\right]}$$

$$CO^{2^{+}} + HCO_{3}^{-} \rightleftharpoons Ca(HCO_{3})^{+}$$

$$= \left[Ca(HCO_{3})^{+}\right]$$
(5)

$$\beta_{\rm ch} = \frac{\left[\operatorname{Ca}^{(\operatorname{HCO}_3)} \right]}{\left[\operatorname{Ca}^{2+} \right] \left[\operatorname{HCO}_3^{-} \right]}$$
(6)

由式(4)~(6)可得碳酸根离子总浓度 (「CO₃²⁻]_T)为:

$$\begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix}_{T} = \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} HCO_{3}^{-} \end{bmatrix} + \\ \begin{bmatrix} H_{2}CO_{3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CaCO_{3(aq)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Ca(HCO_{3})^{+} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} HCO_{3}^{-} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H_{2}CO_{3} \end{bmatrix} + \beta_{e} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \\ \beta_{eh} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} HCO_{3}^{-} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \beta_{hl} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} + \beta_{h2} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2} + \\ \beta_{e} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \beta_{h1} \beta_{eh} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2} + \\ \beta_{e} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} + \beta_{h1} \beta_{eh} \begin{bmatrix} Ca^{2^{+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} CO_{3}^{2^{-}} \end{bmatrix} (1 + \beta_{ul} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix} + \beta_{h2} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}^{2}) + \\ K_{sp} (\beta_{e} + \beta_{ul} \beta_{eh} \begin{bmatrix} H^{+} \end{bmatrix}) \end{pmatrix}$$
(7)

1.3 Ca²⁺平衡

除 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻, 体系中 Gly⁻ 和 OH⁻也可 与 Ca²⁺ 形成配合物, 相关反应及其配合物稳定常数

分别表述如下:

$$CO^{2^{+}} + Gly^{-} \rightleftharpoons Ca(Gly)^{+} \qquad \beta_{j} = \frac{[Ca(Gly)^{+}]}{[Ca^{2^{+}}][Gly^{-}]} (8)$$

$$CO^{2^{+}} + OH^{-} \rightleftharpoons Ca(OH)^{+} \qquad \beta_{h} = \frac{[Ca(OH)^{+}]}{[Ca^{2^{+}}][OH^{-}]} (9)$$

$$idt tact{(5),(6),(8),(9)} tact{if} ta$$

1.4 Gly⁻平衡

Gly⁻除与 Ca²⁺形成配离子,其自身亦可与 H⁺ 发生加质子反应,相关反应及反应常数表示为:

$$Gly^{-} + yH^{+} \rightleftharpoons H_{y}Gly^{y-1}$$
$$\beta_{y} = \frac{[H_{y}Gly^{y-1}]}{[Gly^{-}][H^{+}]^{y}} \quad (y = 1, 2) \quad (11)$$

由式(8)、(11)可得氨基乙酸根离子总浓度为: [Gly⁻]_T = [Gly⁻] + [HGly] + [H₂Gly⁺] + [Ca(Gly)⁺] = [Gly⁻](1 + $\beta_1^{[H^+]} + \beta_2^{[H^+]^2} + \beta_3^{[Ca^{2^+}]})$ (12)

1.5 H₂O 离解平衡

水离解反应平衡常数可表述为:

$$K_{w} = [H^{+}][OH^{-}]$$
(13)

以上模型中,存在式(2)、(3)、(7)、(10)、 (12)、(13)总计6个平衡方程式,共有包括[Ca^{2+}]、 [Ca^{2+}]_T、[CO_3^{2-}]_T、[Gly^-],[Gly^-]_T、 [H^+]、[OH^-]在内的8个未知数,方程式中热力学 常数可通过热力学数据手册和计算得到,原则上,予 其中任意两个未知数进行赋值,即可求解剩余未知 数。矿物浸出过程中,浸出剂初始浓度([Gly^-]_T) 和 pH 值是可控的,因而实际计算时,可对[Gly^-]_T 和[H^+](或[OH^-])进行赋值,将热力学常数数据 和方程组输入由 MATLAB 编写的程序,即可计算得 到[Gly^-]_T在0~2.5 mol·L⁻¹、pH 值 5~14 范围 内其它未知数。模型中涉及的热力学常数见表1。

表	1	298	Κ	时相关物	种热フ	力学数	抈
---	---	-----	---	------	-----	-----	---

Species	$\lg\!\beta_i$	Ref.	Species	$lg\beta_i$	Ref.				
* CaCO ₃	-8.54	[27]	$CaCO_{3(aq)}$	3.15	[29]				
* H ₂ O	- 14	[27]	$Ca(HCO_3)^+$	1.0	[29]				
Ca(Gly) +	1.39	[28]	HGly	9.778	[28]				
$Ca(OH)^+$	1.3	[29]	$H_2 \operatorname{Gly}^+$	12.128	[28]				
HCO ₃ ⁻	9.57	[29]	$H_2 CO_3$	15.59	[29]				

注:CaCO与表表明的gK_{sp},H₂O表示 lgK_w。

2 结果与讨论

热力学计算的结果分别用 MATLAB 绘制成随 [Gly⁻]_T和 pH 值变化的三维曲面图。根据式(3) 所示,碳酸根离子总浓度与钙离子总浓度相等,因而 此处并未单独对碳酸根离子总浓度结果进行分析和 讨论。

2.1 钙离子总浓度变化

钙离子总浓度[Ca²⁺]_T随[Gly⁻]_T和 pH 值变 化情况如图 1 所示。



图 1 [Ca²⁺]_T 与[Gly⁻]_T 和 pH 值的曲面关系

由图 1(b)可以看出, $[Ca^{2+}]_T$ 在碱性范围(pH 值 7~14)非常低, $[Ca^{2+}]_T < 0.001 2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (48 mg•L⁻¹), 说明碳酸钙在碱性 Gly-H₂O 体系中几乎 不能被溶解; 在 pH 值 5~7 时, 由图 1(a)可见, $[Ca^{2+}]_T$ 随 pH 值升高而急剧降低, 这是由于体系 H⁺浓度降低, 酸浸作用减弱而导致的钙溶出抑制。

2.2 游离钙离子浓度变化

游离钙离子浓度[Ca²⁺]随[Gly⁻]_T和 pH 值变 化情况如图 2 所示。



图 2 [Ca²⁺]与[Gly⁻]_T和 pH 值的曲面关系

对比图 2 与图 1(a)可见, $[Ca^{2+}] = [Ca^{2+}]_{T}$ 变 化趋势基本一致, 特别是在 pH 值 5 ~ 7 范围, $[Ca^{2+}]$ 仅略低于 $[Ca^{2+}]_{T}$ 数值, 一方面, 说明此时 $Ca^{2+}-CO_{3}^{2-}-Gly^{-}H_{2}O$ 体系中钙绝大部分以游离 Ca^{2+} 形式存在, 另一方面, 说明 Gly^{-} 、 CO_{3}^{2-} 、 HCO_{3}^{-} 、 OH⁻ 配体中, 已经有部分配体开始介入对 Ca^{2+} 配合 作用,体系中钙少量以相应配离子形式存在。在 pH 值 7 ~ 14 范围, 由于 Gly^{-} 、 CO_{3}^{2-} 、 HCO_{3}^{-} 、OH⁻ 对 Ca^{2+} 配合作用的影响, $[Ca^{2+}]$ 应进一步降低, 但图 2 中 $[Ca^{2+}]$ 值极小, 未能分辨出该现象。





图 3 中以游离钙离子浓度对数作图可以显现, 在 pH 值 7~14 范围,由于上述配体对 Ca^{2+} 配合作 用的影响, $[Ca^{2+}]$ 随 pH 值提高而缓慢降低。尽管 存在着上述配体与 Ca^{2+} 的配合作用,但从图 1 中 $[Ca^{2+}]_{T}$ 结果来看, Gly^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 对 Ca^{2+} 配合作用并未对碳酸钙的溶出带来本质变化, 其根本原因是处选配体对 Ca^{2+} 配合能力较弱。

2.3 游离氨基乙酸根离子浓度变化

游离氨基乙酸根离子浓度[Gly⁻]随[Gly⁻]_T 和 pH 值变化情况如图 4 所示。



图 4 [Gly⁻]与[Gly⁻]_τ和 pH 值的曲面关系

由图4可见, pH值5~7时, [Gly⁻]值趋近于 0,说明在酸性条件下, Gly⁻完全被其加质子作用及 钙配离子所束缚, Gly⁻极少量游离; pH值7~11.5 时, [Gly⁻]随体系 pH值升高而逐渐增大, 这是由于 体系中H⁺浓度降低, Gly⁻加质子作用逐渐减弱而 释放出大量游离 Gly⁻, 而由于 Gly⁻与 Ca²⁺配合能 力较弱, 造成游离 Gly⁻大量过剩; pH值11.5~14 时, [Gly⁻]值趋近于[Gly⁻]_T, 一方面, 说明 Gly⁻加 质子作用在 pH值11.5时基本结束, 另一方面, 说 明 Gly⁻与 Ca²⁺所形成的钙配离子仅仅只消耗极其 少量的游离 Gly⁻。

2.4 游离碳酸根离子浓度变化

游离碳酸根离子浓度[CO₃²⁻]随[Gly⁻]_T和 pH 值变化情况如图 5 所示。

与 Gly⁻一样, CO₃²⁻自身存在着与 H⁺的加质子 作用,且能与 Ca²⁺发生配合反应,所以[CO₃²⁻]变 化趋势整体与[Gly⁻]变化趋势相似,这一点通过对 比图 4 与图 5 可以发现;但与[Gly⁻]变化不同的 是, [CO₃²⁻]变化必然受 CaCO₃ 溶度积规则的制约, 而[Gly⁻]变化没有此制约因素,因此, [CO₃²⁻]值 非常低,浓度数量级为 10⁻⁴ (mol•L⁻¹);另外,对比 图 4 与图 5 可以发现,在图 5 中 pH 值 12.5~14 范 围, [CO₃²⁻]有略微增大趋势, 而图 4 中[Gly⁻]在 pH 值大于 11.5 时基本不变, 趋近于[Gly⁻]_T值。 [CO₃²⁻]在 pH 值 12.5~14 范围处的变化应由 [Ca²⁺]降低所引起,其原因是在高 pH 时,OH⁻参与 对 Ca²⁺的配合作用,与 Gly⁻一起对 Ca²⁺形成协同 配位,导致体系中 [Ca²⁺]进一步降低,相应地 [CO₃²⁻]出现增大的现象。图 2 中,在 pH 值 12.5 ~14 范围,[Ca²⁺]明显降低可验证上述解释。



图 5 [CO₃²⁻]与[Gly⁻]_τ和 pH 值的曲面关系

2.5 Ca²⁺物种分布

 $Ca^{2+}-CO_3^{2-}-Gly-H_2O$ 体系中含 Ca^{2+} 物种包括: Ca^{2+} 、Ca (Gly)⁺、Ca (OH)⁺、CaCO_{3(aq)} 和 Ca(HCO₃)⁺,分别以各物种中钙浓度占比钙离子总 浓度的百分率作图,结果如图 6 所示。值得说明的 是,此处[Gly⁻]_T 值范围为 0.1~2.5 mol·L⁻¹。





由图 6 可见, 在酸性条件下(pH 值 5~7), Ca²⁺-CO₃²⁻Gly-H₂O体系中含钙物种为游离 Ca²⁺占 绝对优势,此时,能够显现的物种除游离 Ca²⁺外,有 Ca(Gly)⁺与 Ca(HCO₃)⁺两种,说明在酸性条件下, Gly⁻与 HCO₃²⁻已明显介入对 Ca²⁺的配位;随体系 pH 值升*司*,**有**数据度不断降低, CO₃²⁻与 Gly⁻加质子 作用随之减弱,游离 Ca^{2+} 与 $Ca(HCO_3)^{+}$ 占比逐渐降低,同时, $Ca(Gly)^{+}$ 占比逐渐增大,但很显然, $Ca(Gly)^{+}$ 配离子占比在酸性条件下并不占优势 ($Ca(Gly)^{+}$ 配离子占比小于10%),由此说明,在酸 性条件下, $Ca^{2+}-CO_3^{2-}-Gly^{-}H_2O$ 体系中钙溶出以酸浸 作用为主。

在 pH 值大于 7 时,随体系 pH 值升高, Ca(Gly)⁺占比急剧增大,同时,游离 Ca²⁺占比急剧 下降。图 6 显示, Ca(Gly)⁺占比增幅与体系中 [Gly⁻]_T 有关, [Gly⁻]_T 越高, Ca(Gly)⁺占比增幅 越大; [Gly⁻]_T 越低, Ca(Gly)⁺占比增幅越小。这 是因为在相同 pH 值条件下, [Gly⁻]_T 越高,体系中 游离 Gly⁻浓度也越高(图4中可见),因而可以配合 更多 Ca²⁺。这一点可以从图1(b)中得以验证, pH 值一定时, [Ca²⁺]_T 随体系中[Gly⁻]_T增加而逐渐 升高。但并不意味着提高氨基乙酸根离子浓度可以 使碳酸钙在碱性氨基乙酸盐体系中大量溶出,图 1 –(b)中可见,由于 Gly⁻与 Ca²⁺配合能力较弱,提 高氨基乙酸根离子浓度并不能从本质上改变碳酸钙 在体系中的溶解状况。

整体来看,在碱性条件下(pH值7~14), Ca²⁺-CO₃²⁻Gly-H₂O体系中含钙物种为Ca(Gly)⁺占 优势,此时,能够显现的物种除Ca(Gly)⁺外,尚有游 离Ca²⁺与Ca(OH)⁺两种,而CaCO_{3(aq)}并未显现,说 明CO₃²⁻与Ca²⁺配合作用在所研究范围内可忽略。 至 pH值大于12时,物种Ca(OH)⁺开始显现,且随 体系 pH值升高,Ca(OH)⁺占比逐渐增大,而 Ca(Gly)⁺占比逐渐降低,此时,体系中钙的溶出实 为Gly⁻与OH⁻对Ca²⁺协同配位作用的结果。整体 来看,在碱性条件下,Ca²⁺-CO₃²⁻Gly-H₂O体系中钙 溶出以配体Gly⁻与Ca²⁺的配合作用为主,尽管在高 pH值条件下,存在Gly⁻与OH⁻对Ca²⁺的协同配位 效应,但由于Gly⁻与OH⁻对Ca²⁺配合能力均比较 弱,导致钙溶出量极低(图1可见),实际上,CaCO₃ 在碱性Gly⁻-H₂O体系中是不可能被大量溶出的。

2.6 Gly⁻物种分布

Ca²⁺-CO₃²⁻Gly⁻H₂O 体系中含 Gly⁻物种包括: Gly⁻、Ca(Gly)⁺、HGly 以及 H₂Gly⁺,分别以各物种 中 Gly⁻浓度占比 Gly⁻总浓度([Gly⁻]_T)的百分比 作图,结果如图 7 所示。此处[Gly⁻]_T 值范围为 0.1 ~ 2.5 mol \cdot L⁻¹



图 7 Ca²⁺-CO₃²⁻-Gly⁻-H₂O 体系中 Gly⁻物种分布

由图 7 可见,在所研究范围内,能够显现的含氨 基乙酸根离子物种仅为 Gly⁻与 HGly,两个物种占 比超过 99%。随体系 pH 值升高,Gly⁻加质子作用 逐渐减弱,一级加质子产物 HGly 向游离 Gly⁻转化, HGly 占比逐渐降低,游离 Gly⁻占比逐渐上升,至 pH 值 11.5 时,HGly 占比降至 2% 以下,游离 Gly⁻占比 增大至 98% 以上,说明在 pH 值 11.5 时,Gly⁻加质 子作用已基本结束。

由图 7 可见,在所研究范围内,H₂Gly⁺和 Ca(Gly)⁺两个物种均未显现,一方面,说明Gly⁻二 级加质子作用在所研究范围内基本可以忽略;另一 方面,说明仅有极其微量Gly⁻被用于对Ca²⁺的配合 作用,计算结果显示,在所研究范围内,Ca(Gly)⁺配 合物占比小于 0.1%,说明即使存在过量的游离 Gly⁻,但因Gly⁻与Ca²⁺配合能力较弱,CaCO₃在碱 性 Gly⁻H₂O 体系中仍然是不可能被大量溶出的。

3 结论

热力学结果表明, CaCO₃ 可在酸性 Gly⁻H₂O 体 系大量溶出, 其溶出本质为酸浸作用, 而非 Gly⁻与 Ca²⁺配合作用; CaCO₃ 在碱性 Gly⁻H₂O 体系溶解以 Gly⁻与 Ca²⁺配合作用为主, 但由于 Gly⁻与 Ca²⁺配 合能力较弱, 导致 CaCO₃ 不可能在碱性 Gly⁻H₂O 体 系中溶出。上述结论为氨基乙酸盐法对钙的选择性 提供了充分的理论依据。

参考文献:

[1] SOUZA A D., PINA P S, SANTOS F M F, et al. Effect of iron 方方数据 in zinc silicate concentrate on leaching with sulphuric acid [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(3-4): 207-214.

- [2] LI Cunxiong, XU Hongsheng, DENG Zhigan, et al. Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20(5): 918 -923.
- [3] 马琳亭,张恩玉.低品位氧化铜矿浸铜试验研究[J].甘肃冶金,2015,37(6):33-35.
- [4] 吴爱祥,胡凯建,王贻明,等.含碳酸盐脉石氧化铜矿的酸浸动力学[J].工程科学学报,2016,38(6):760-766.
- [5] 王泽强. 红土镍矿硝酸浸出液中铝的净化与分离[J]. 世界 有色金属,2016(11):110-111.
- [6] 孙映,纪苏,张景,等. 从低品位红土镍矿中湿法提取制备氧 化物的试验研究[J]. 上海金属,2016,38(4):45-49.
- [7] 王吉坤. 高硅氧化铅矿加压酸浸工艺及理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2012.
- [8] 贺山明,王吉坤,闫江峰,等.氧化铅锌矿加压酸浸试验研究
 [J].湿法冶金,2010,29(3):159-162.
- [9] YIN Zhoulan, DING Zhiying, HU Huiping, et al. Dissolution of zinc silicate (hemimorphite) with ammonia - ammonium chloride solution [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103 (1 - 4): 215 - 220.
- [10] YIN Zhoulan, DING Zhiying, HU Huiping, et al. Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 201 - 206.
- [11] WANG Ruixiang, TANG Motang, YANG Shenghai, et al. Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in NH₃ - NH₄Cl - H₂O system[J]. J. Cent. South Univ. Technol, 2008, 15 (5): 679-683.
- [12] 张家靓. MACA 法循环浸出低品位氧化锌矿制取电解锌新 工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
- [13] 夏志美,杨声海,唐谟堂,等. MACA 体系中循环浸出低品位 氧化锌矿制备电解锌[J].中国有色金属学报,2013,23 (12):3455-3461.
- [14] YUAN Tiechui, CAO Qinyuan, LI Jie. Effects of mechanical activation on physicochemical properties and alkaline leaching of hemimorphite [J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(2): 136 -141.
- [15] ZHANG Yucheng, DENG Jinxia, CHEN Jun, et al. Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide [J]. Hydrometallurgy, 2013, 131 - 132(1): 89 - 92.
- [17] CHEN Ailiang, ZHAO Zhongwei, JIA Xijun, et al. Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3-4): 228-232.
- [18] 赵洪冬,顾帼华,褚亦功,等. 高碱度脉石低品位氧化铜矿 氧化氨浸动力学[J]. 湿法冶金,2014,33(6):416-423.
- [19] 刘志雄,尹周澜,胡慧萍,等.低品位氧化铜矿氨-硫酸铵 体系过硫酸铵氧化浸出[J].中国有色金属学报,2012,22 (5):1488-1496.
- [20] 王娟.碱性脉石低品位镍矿氨-铵盐体系浸出的研究[D]. 长沙:中南大学,2009.

- [21] 郭翠香.碱浸-电解法从含铅废物和贫杂氧化铅矿中提取 铅工艺及机理[D].上海:同济大学,2008.
- [22] 杨天足,刘珍珍,任晋,等.Cu(II)-Glu²⁻-CO₃²⁻-H₂O体系 热力学平衡分析[J].过程工程学报,2009,9(4):745-749.
- [23] 杨天足,任晋,刘伟锋,等.Zn(Ⅱ)-Glu²⁻-CO₃²⁻-H₂O体 系热力学平衡分析[J].中国有色金属学报,2009,19(6): 1155-1161.
- [24] DOU Aichun, YANG Tianzu, YANG Jixing, et al. Leaching of low grade zinc oxide ores in Ida²⁻-H₂O system[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011, 21(11): 2548-2553.
- [25] 窦爱春,杨天足,吴江华,等.Zn²⁺-Ida²⁻-CO₃²⁻-H₂O体系 浸出液中锌的回收及浸出剂再生[J].中国有色金属学报, 2011,21(12):3218-3225.

(上接第57页)

1 cm 左右。由图 15 可以看出,随着硫化钠用量的 增大半衰期逐渐减小,泡沫稳定性变差,泡沫稳定性 大小关系为褐铁矿 > 方解石 > 石英。



4 结论

(1)随着十二胺用量的增大,最大泡沫高度和 半衰期逐渐增大,泡沫稳定性逐渐增强;随着硫化钠 用量的增大,最大泡沫高度和半衰期先增大后减小, 泡沫稳定性先增强后变差。

(2)相同条件下三相泡沫的最大高度和半衰期 明显大于两相泡沫,矿泥对泡沫稳定性具有显著的 强化作用,而且这种强化作用随着矿泥的粒度减小 而逐渐增强;不同种类矿泥对泡沫稳定性增强作用 大小关系为褐铁矿 > 方解石 > 石英。

参考文献:

[1] 雷力,周兴龙,义书明,等.我国铅锌矿资源特点及开发利用

- [26] YANG Tianzu, DOU Aichun, LEI Cunmao, et al. Ligand selection for complex - leaching valuable metals in hydrometallurgy[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20 (6): 1148-1153.
- [27] DEAN J A. Lange's Handbook of Chemistry (15th Ed)
 [M]. WEI Junfa. Beijing: Science Press, 2003: 6.143-6.
 144, 6.120, 8.81-8.82.
- [28] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants Critical stability constants (volume 1: Amino Acids) [M]. New York and London: Plenum Press, 1974:1.
- [29] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants Critical stability constants (volume 4: Inorganic Ligands) [M]. New York and London: Plenum Press, 1974:1,37-38.

现状[J]. 矿业快报,2007(9):1-4.

- [2] 唐双华,覃文庆,何名飞,等.氧化锌矿硫化-胺法浮选及浸出研究[J]. 湖南有色金属,2007(3):5-7.
- [3] 朱从杰. 矿泥对氧化锌矿物浮选行为的影响[J]. 矿产综合 利用,2005(1):7-11.
- [4] 李明晓,刘殿文,张文彬. 矿泥对某氧化锌矿石浮选指标的 影响[J]. 昆明理工大学学报(理工版),2010(5):7-9.
- [5] 杨柳毅,章晓林,李明晓,等.兰坪低品位氧化锌矿脱泥浮选 新工艺试验研究[J].矿冶,2012(1):4-7.
- [6] 陈晔,陈建华,李玉琼. 异极矿氧化锌矿石浮选试验研究 [J]. 矿业研究与开发,2008(4):38-40,85.
- [7] 卢建安. 高泥高铁氧化锌矿浮选理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学,2014.
- [8] 李柏淡,金华爱,吉干芳.氧化锌矿石浮选研究[J].矿冶工程,1987(1):25-29.
- [9] 周怡玫,严志明,汤小军,等.从四川某铅锌矿尾矿中回收氧化锌的选矿工艺研究[J].有色金属(选矿部分),2008(1):
 11-15.
- [10] 梁永忠,薛问亚. 滑石浮选泡沫稳定性及浮选行为研究 [J]. 非金属矿, 1994(4):21-23.
- [11] 邓海波,张刚,任海洋,等.季铵盐和十二胺对云母类矿物 浮选行为和泡沫稳定性的影响[J].非金属矿,2012(6):23 -25.
- [12] 韩来兵,付晓恒,赵海铭,等. 捕收剂和起泡剂对浮选精煤 三相泡沫稳定性的影响[J]. 选煤技术,2015(2):4-7.
- [13] 冉进财,李国胜,曹亦俊,等. 无机盐阳离子对粉煤灰浮选 泡沫稳定性的影响研究[J]. 煤炭学报,2015(3):646-651.
- [14] 穆枭,冯其明,陈建华,等. 铝土矿浮选三相泡沫稳定性研 究[J]. 中国矿业,2008(1):81-83,97.
- [15] 张文才. 铝土矿柱浮选泡沫稳定性与分选效果关系的研究 [D]. 长沙:中南大学,2013.
- [16] 徐振洪,朱建华,张荣曾.浮选起泡剂泡沫稳定性的评价方 法研究[J].化工学报,1999(3):399-403.
- [17] 李国胜. 浮选泡沫的稳定性调控及粉煤灰脱炭研究[D]. 徐 州:中国矿业大学,2013.