



电动势法测量 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 生成自由能

王志猛¹, 谢宏伟¹, 张 懿², 翟玉春^{1,3}

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819;

2. 中国科学院 过程工程研究所 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190;

3. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 秦皇岛 066004)

摘 要: 以 PbO 、 ZnO 和 NaOH 为原料, 通过固相反应法制备出 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 , 并利用 XRD 对 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 进行表征。采用 $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质管构建 $\text{Pt} \mid \text{PbO}, \text{Na}_2\text{PbO}_2 \parallel \beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3 \parallel \text{NaCrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3 \mid \text{Pt}$ 和 $\text{Pt} \mid \text{ZnO}, \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \parallel \beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3 \parallel \text{NaCrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3 \mid \text{Pt}$ 电池, 通过测量电池反应电动势, 计算出 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 的生成自由能, 并得到其生成自由能与温度(700~1273 K)的关系式。

关键词: 电动势法; 固相反应; 生成自由能; $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$; 固体电解质管

中图分类号: O611.6

文献标志码: A

Formation free energy of Na_2PbO_2 and Na_2ZnO_2 measured by electromotive force method

WANG Zhi-meng¹, XIE Hong-wei¹, ZHANG Yi², ZHAI Yu-chun^{1,3}

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Na_2PbO_2 and Na_2ZnO_2 were synthesized through PbO 、 ZnO solidly reacting with NaOH , respectively, and were characterized using XRD. The solid electrolyte cells $\text{Pt} \mid \text{PbO}, \text{Na}_2\text{PbO}_2 \parallel \beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3 \parallel \text{NaCrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3 \mid \text{Pt}$ and $\text{Pt} \mid \text{ZnO}, \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \parallel \beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3 \parallel \text{NaCrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3 \mid \text{Pt}$ were assembled using $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ as solid electrolyte. The formation free energies of Na_2PbO_2 and Na_2ZnO_2 are calculated through measuring the electromotive force (EMF) of cells measured. The relationship between formation free energy and temperature (700–1273 K) were gotten.

Key words: electromotive force method; solid reaction; formation free energy; $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$; solid electrolyte tube

铅、锌是重要的有色金属, 我国是世界第一的铅锌生产和消费大国^[1]。然而, 由于多年开采, 矿石品位不断下降。现有铅的冶炼几乎都是火法冶炼, 湿法炼铅还处于试验阶段。火法炼铅过程中, 伴生的铜分散进入铅冰铜和粗铅, 从铅冰铜中回收铜和铅仍是一个尚未解决的难题, 伴生的锌主要进入炉渣, 采用高

污染的烟化法回收, 造成资源和能源浪费以及环境污染^[2-6]。锌冶炼以湿法为主, 但该方法存在对锌品位低、多金属复杂矿难于处理、工艺流程较长等问题。现有的铅锌冶炼工艺, 对于一些多金属复杂矿, 如低品位铅锌矿、铋铅矿、金锑矿等, 处理和分离相关金属均很困难, 金属回收率低、能耗高、三废排放量大、环

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51234009)

收稿日期: 2015-03-31; 修订日期: 2015-06-12

通信作者: 谢宏伟, 副教授, 博士; 电话: 024-83687731; E-mail: xiehwh@smm.neu.edu.cn

境污染严重^[7-9]。基于我国现有含铅锌资源现状和冶炼工艺存在缺陷的事实, 开发高效、清洁冶金新工艺已成为重要的发展方向。

低温碱性熔炼以其低温节能、高效、高选择性展示出良好的应用前景。与传统火法冶金相比, 低温碱性熔炼一般在低于 1173 K 条件下进行, 不产生熔融渣^[10]。该技术是前苏联科学家首先提出的, 当时用于处理原生铅^[11]。近年来, 我国冶金工作者将低温碱性熔炼技术向前推进, 应用于原生矿产资源冶炼和二次资源处理。在低温碱性熔炼过程中, 多金属复杂物料中两性金属转化为金属单质和可溶性金属钠盐, 钠盐可实现再生利用^[12-15]。但对该工艺相关体系的热力学性质欠缺了解, 影响对实际冶炼过程的理解和改进。因此, 获得相关金属氧化物钠盐热力学性质对深入分析和了解碱性熔炼过程具有重要的意义。

本文作者以 PbO 、 ZnO 和 NaOH 为原料, 通过固相合成法合成 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 。采用自制的 $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质管构建电池, 通过测量构建的电池反应电动势, 计算 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 生成自由能^[16-18], 为铅锌资源的低温碱性熔炼研究提供数据基础和理论依据, 同时, 也为其他金属钠盐的热力学数据的获取提供可行的技术方法。

1 实验

1.1 原料和仪器

实验所用原料有: 氢氧化钠(AR)、一氧化铅(AR)、氧化锌(AR)、三氧化二铬(AR)、亚铬酸钠(AR)、偏铝酸钠(CR)、高纯氧化铝(99.999%(质量分数))、高纯氩气(99.999%(质量分数))。

实验所用仪器为硅碳管电阻炉、ZWK-1600 型可编程温度控制仪、AUTOLAB 型电化学工作站和 QM-3SP04 型行星球磨机。

1.2 实验过程

采用 $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质管组装钠浓差电池为待测电池, 测定钠盐生成自由能。待测电池电动势测量前, 必须检测电池测量系统, 利用 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固体电解质管组装氧浓差电池作为系统标定电池。将待测电池和系统标定电池同时置于硅碳管炉中 1273 K 恒温 10 h 后, 在 1273~700 K 范围内降温交替测量两个电池不同温度下的电动势值, 每个温度点恒温 2 h, 至电动势波动值小于 0.1 mV 时, 记录稳定的电动势值。

实验过程在氩气气氛下进行, 高纯氩气经过硅胶、

分子筛干燥剂和 P_2O_5 干燥除水, 并分别经过装满铜屑和镁屑的电阻炉充分脱氧得到干燥纯净的氩气。

1.3 电池的设计和组装

1.3.1 系统标定电池的设计和组装

利用 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 固体电解质管组装氧浓差电池为系统标定电池:



相应的半电池反应分别为



总电池反应式为



关于系统标定电池有较多报导^[19], 电池装置如图 1 所示。

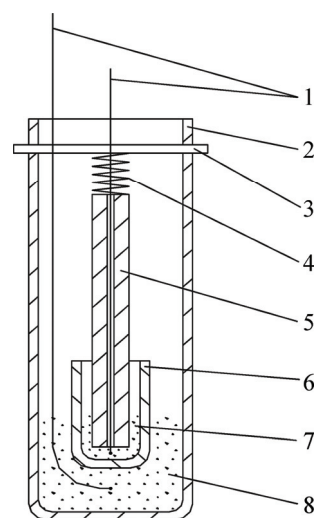


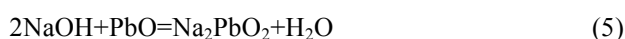
图 1 电池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of battery device: 1—Platinum electrode; 2—Corundum tube; 3—Corundum slice; 4—Spring; 5—Corundum tube; 6— $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ electrolyte tube; 7— $\text{Fe}+\text{Fe}_x\text{O}$; 8— $\text{NiO}+\text{Ni}$

1.3.2 测定 Na_2PbO_2 生成自由能的电池设计和组装

1.3.2.1 Na_2PbO_2 的制备

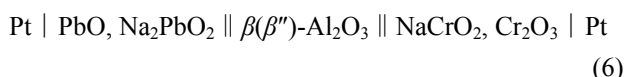
以 PbO 和 NaOH 为原料制备 Na_2PbO_2 。按照 PbO 与 NaOH 的摩尔比为 1:2 的比例球磨混合均匀, 置于程序控温的硅碳棒电阻炉中, 在氩气气氛下进行恒温固相反应, 化学反应方程式为



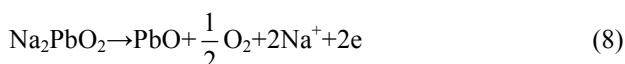
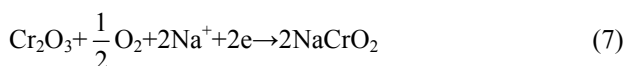
反应温度分别为 1023 K、1073 K、1123 K^[20], 恒温 6 h 后降至室温, 快速转移至真空手套箱中, 研细待用。

1.3.2.2 电池设计和组装

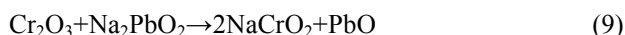
测定 Na_2PbO_2 生成自由能的电池为



相应的半电池反应分别为



总电池反应式为

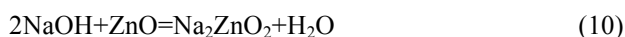


在真空手套箱中将 Na_2PbO_2 和 PbO 混合物磨细, 压实于 $\beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电解质管中, 连接好铂丝电极, 用高温水泥密封, 经 473 K 烘干 3 h 后再经 873 K 烘干 5 h。参比电极材料应该有可靠的自由能数据, 选择 $\text{NaCrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 为参比电极材料, 将 NaCrO_2 、 Cr_2O_3 按照摩尔比 1:1 球磨混合均匀压实于刚玉管内, 电池装置图与系统标定电池类似, 电池组装在真空手套箱中进行。

1.3.3 测定 Na_2ZnO_2 生成自由能的电池设计和组装

1.3.3.1 Na_2ZnO_2 的制备

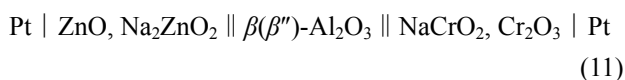
制备 Na_2ZnO_2 的化学反应方程式为



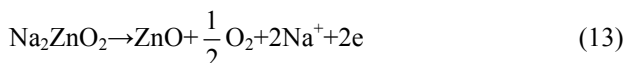
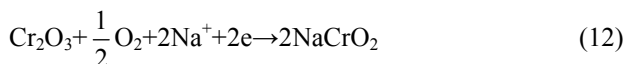
反应温度分别为 923 K、973 K、1023 K, 固相反应 4 h。

1.3.3.2 电池设计和组装

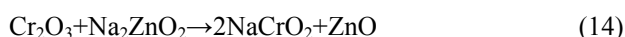
测量 Na_2ZnO_2 生成自由能的电池为



相应的半电池反应分别为



总电池反应式为



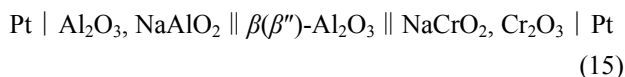
电池制备过程与测量 Na_2PbO_2 生成自由能的电池制备过程相同。

1.3.4 测定 NaAlO_2 生成自由能的电池设计和组装

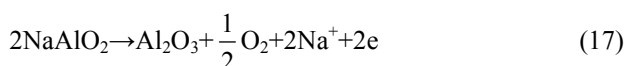
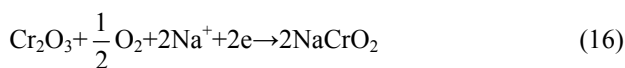
通过相同的方法测量 NaAlO_2 生成自由能, 将得

到的自由能数据与已有的纯物质热化学手册中数据进行比较, 验证电动势法测量 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 的可靠性。

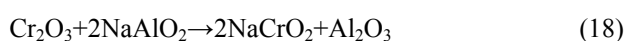
测量 NaAlO_2 生成自由能的电池为



相应的半电池反应分别为



电池总反应式为



2 结果与分析

2.1 合成的 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 的检测

2.1.1 合成的 Na_2PbO_2 的检测

合成的 Na_2PbO_2 的 XRD 谱如图 2 所示。检测条件为 Cu 靶 K_α , 加速电压 30 kV, 电流 300 mA, 扫描速度 7 ($^\circ$)/min。从图 2 中可以看出, 主要物相为 Na_2PbO_2 和 PbO , 同时检测到了较弱的 H_2O 衍射峰, 可能是制样和检测过程中样品吸水所致; 烧结温度对 Na_2PbO_2 的合成影响较小, 电池的测量温度为 773~1273 K, 因此, 选择 1123 K 合成的 Na_2PbO_2 为电池材料。

2.1.2 合成的 Na_2ZnO_2 的检测

合成的 Na_2ZnO_2 的 XRD 谱如图 3 所示。从图 3

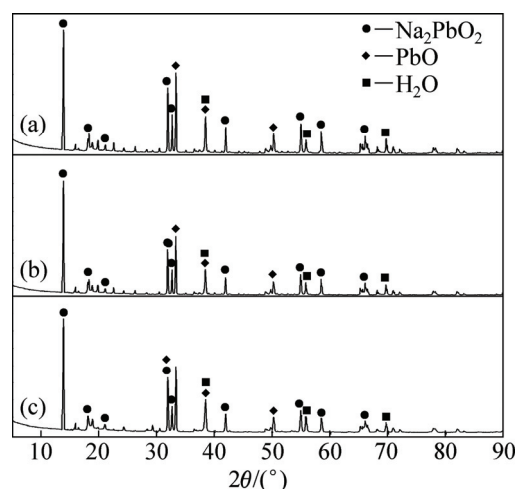


图 2 不同温度合成的 Na_2PbO_2 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Na_2PbO_2 synthesized at different temperatures: (a) 1023 K; (b) 1073 K; (c) 1123 K

中可以看出,合成产物的主要物相为 Na_2ZnO_2 和 ZnO , 当温度为 1023 K 时,合成的 Na_2ZnO_2 的衍射峰变弱,并且产物挥发较多,因此,选择 973 K 合成的产物作为电池材料。

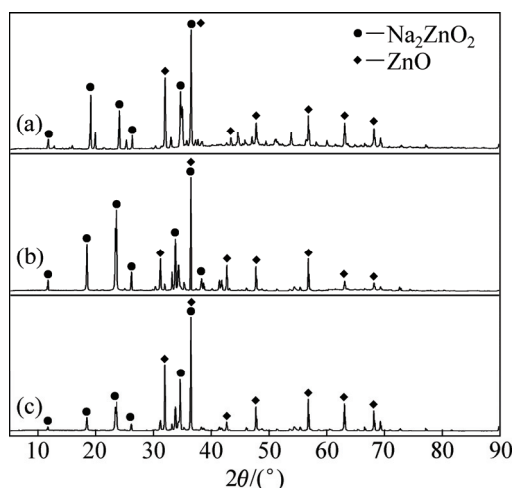


图3 不同温度合成的 Na_2ZnO_2 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Na_2ZnO_2 synthesized at different temperatures: (a) 923 K; (b) 973 K; (c) 1023 K

2.2 系统标定电池测量结果

在 700~1273 K 范围内,测量得到电池电动势与温度的关系如图 4 所示。给出的拟合曲线方程为

$$\varphi = 153.24 + 0.1078T \pm 2.32 \text{ (mV)} \quad (19)$$

线性相关系数为 0.998,与文献[18-19]结果一致,可用作检验实验系统及设备的校验。

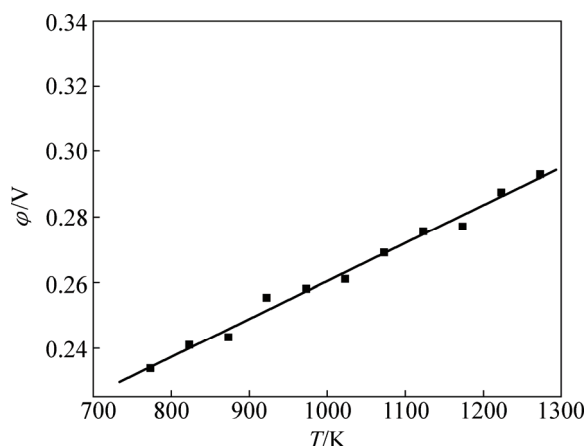


图4 系统标定电池电动势与温度关系

Fig. 4 Relationship between battery electromotive force and temperature for calibrating measurement system

2.3 Na_2PbO_2 生成自由能测定结果

在 700~1273 K 范围内, Na_2PbO_2 生成自由能测定

的电动势值与温度的关系如图 5 所示,数据拟合处理可得

$$\varphi = 356.39 - 0.0602T \pm 0.99 \text{ (mV)} \quad (20)$$

线性相关系数为 0.993。

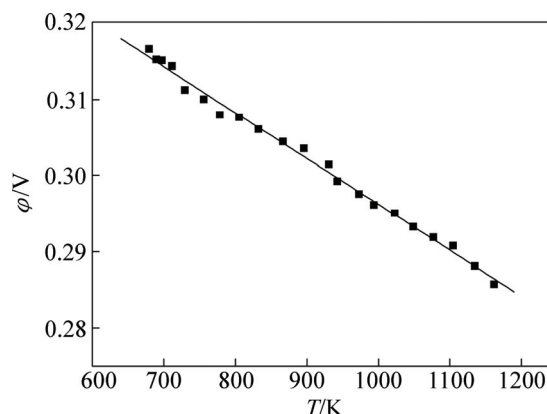


图5 Na_2PbO_2 电池电动势与温度的关系

Fig. 5 Relationship between electromotive force of Na_2PbO_2 battery system and temperature

电动势法所测得的电动势数据计算电池反应的自由能变化,根据 $\Delta G^\ominus = -n\varphi F$ 得

$$\Delta G^\ominus = -68.77 + 0.0117T \pm 0.19 \text{ (kJ/mol)} \quad (21)$$

式(19)中的各物质均以独立相存在,因此,该反应的自由能变化写为

$$\Delta G^\ominus = 2\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2} + \Delta G^\ominus_{\text{PbO}} - \Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \Delta G^\ominus_{\text{Na}_2\text{PbO}_2} \quad (22)$$

Cr_2O_3 、 NaCrO_2 和 PbO 的标准生成自由能分别为 $\Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -1138.30 + 0.2691T$ (kJ/mol)、 $\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2} = -856.10 + 0.1693T \pm 2.5$ (kJ/mol)^[21]和 $\Delta G^\ominus_{\text{PbO}} = -216.99 + 0.0958T$ (kJ/mol)^[22],将 $\Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 、 $\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2}$ 、 $\Delta G^\ominus_{\text{PbO}}$ 以及式(21)代入式(22),得到 Na_2PbO_2 的生成自由能与温度关系曲线为

$$\Delta G^\ominus_{\text{Na}_2\text{PbO}_2} = -722.12 + 0.1536T \pm 5.39 \text{ (kJ/mol)} \quad (23)$$

2.4 Na_2ZnO_2 生成自由能的测定结果

在 700~1273 K 范围内, Na_2ZnO_2 生成自由能测定的电动势值与温度的拟合曲线如图 6 所示,数据拟合处理可得

$$\varphi = 488.97 - 0.0967T \pm 1.98 \text{ (mV)} \quad (24)$$

线性相关系数为 0.991。

电动势法所测得的电动势数据计算电池反应的自由能变化,根据 $\Delta G^\ominus = -n\varphi F$ 得

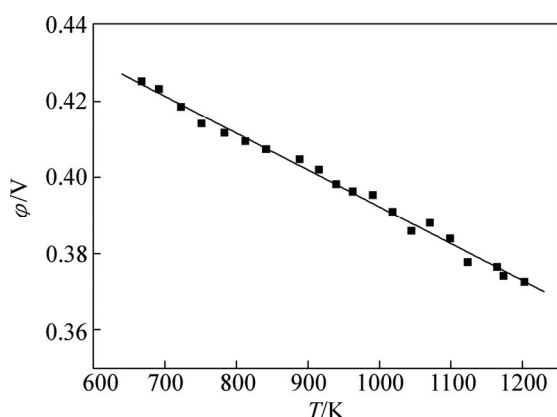
图6 Na₂ZnO₂ 电池电动势与温度的关系

Fig. 6 Relationship between electromotive force of Na₂ZnO₂ battery system and temperature

$$\Delta G^\ominus = -94.36 + 0.0188T \pm 0.38 \text{ (kJ/mol)} \quad (25)$$

式(14)中的各物质均以独立相存在, 因此该反应的自由能变化写为

$$\Delta G^\ominus = 2\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2} + \Delta G^\ominus_{\text{ZnO}} - \Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \Delta G^\ominus_{\text{Na}_2\text{ZnO}_2} \quad (26)$$

ZnO 的标准生成自由能为 $\Delta G^\ominus_{\text{ZnO}} = -349.67 + 0.0987T$ (kJ/mol)^[22], 将 $\Delta G^\ominus_{\text{ZnO}}$ 、 $\Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 和 $\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2}$ 的标准生成自由能以及式(25)代入式(26), 得到 Na₂ZnO₂ 的生成自由能与温度关系为

$$\Delta G^\ominus_{\text{Na}_2\text{ZnO}_2} = -829.21 + 0.1494T \pm 5.38 \text{ (kJ/mol)} \quad (27)$$

2.5 NaAlO₂ 生成自由能的测量结果

在 700~1273 K 范围内, NaAlO₂ 生成自由能测定的电动势值与温度的拟合曲线如图 7 所示, 数据拟合处理可得

$$\varphi = 487.93 - 0.5486T \pm 5.51 \text{ (mV)} \quad (28)$$

线性相关系数为 0.995。

电动势法所测得的电动势数据计算电池反应的自由能变化, 根据 $\Delta G^\ominus = -n\varphi F$ 得

$$\Delta G^\ominus = -94.16 + 0.1059T \pm 1.06 \text{ (kJ/mol)} \quad (29)$$

式(18)中的各物质均以独立相存在, 因此该反应的自由能变化写为

$$\Delta G^\ominus = 2\Delta G^\ominus_{\text{NaAlO}_2} + \Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \Delta G^\ominus_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2} \quad (30)$$

Al₂O₃ 的标准生成自由能为 $\Delta G^\ominus_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1675.71 + 0.3140T$ (kJ/mol)^[22], 将 $\Delta G^\ominus_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $\Delta G^\ominus_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 和 $\Delta G^\ominus_{\text{NaCrO}_2}$ 的标准生成自由能以及式(29)代入式(30), 得到 NaAlO₂ 的生成自由能与温度的关系为

$$\Delta G^\ominus_{\text{NaAlO}_2} = -1171.89 + 0.2447T \pm 3.03 \text{ (kJ/mol)} \quad (31)$$

将测量得到的 NaAlO₂ 的生成自由能数据与纯物质热化学数据手册中查到的数据进行比较(见表 1)。

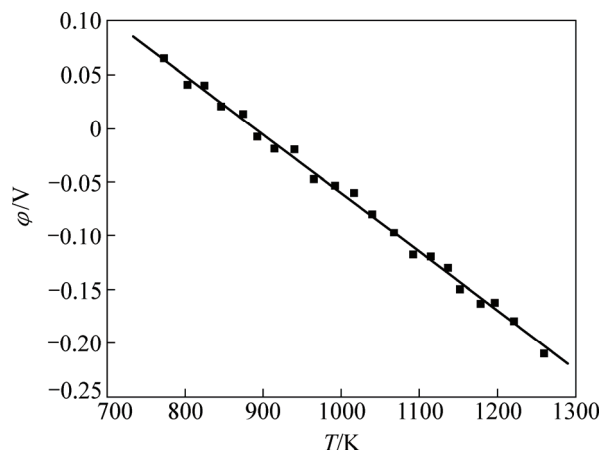
图7 NaAlO₂ 电池电动势与温度关系

Fig. 7 Relationship between electromotive force of NaAlO₂ battery system and temperature

表1 NaAlO₂ 生成自由能数据对比表Table 1 Comparison of formation free energy of NaAlO₂

Temperature/ K	Pure substance thermochemical data/(kJ·mol ⁻¹)	Measured result/ (kJ·mol ⁻¹)	Relative error/%
740	-971.30	-990.81	2.00
800	-958.10	-976.13	1.88
1000	-913.47	-927.19	1.50
1200	-865.13	-878.25	1.52

由表 1 可知, 在实验测量的温度范围内, 电动势法测量 NaAlO₂ 的生成自由能数据与纯物质热化学数据手册中数据相对偏差不到 2%, 说明电动势法测量 NaAlO₂ 生成自由能是可靠的, 而同样方法得到的 Na₂PbO₂ 和 Na₂ZnO₂ 生成自由能数据是可靠的。

3 结论

1) 以 PbO 和 NaOH 为原料, 在 1123 K 固相反应合成 Na₂PbO₂, 构建固体电解质电池 Pt | PbO, Na₂PbO₂ || β(β'')-Al₂O₃ || NaCrO₂, Cr₂O₃ | Pt, 在 700~1273 K 范围内测量电池反应电动势, 计算得到

Na_2PbO_2 生成自由能与温度的关系为 $\Delta G_{\text{Na}_2\text{PbO}_2}^\ominus = -722.12 + 0.1536T \pm 5.39$ (kJ/mol)。

2) 以 ZnO 和 NaOH 为原料, 在 973 K 固相反应合成 Na_2ZnO_2 , 构建固体电解质电池 $\text{Pt} | \text{ZnO}, \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \parallel \beta(\beta'')\text{-Al}_2\text{O}_3 \parallel \text{NaCrO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3 | \text{Pt}$, 在 700~1273 K 范围内, 测量电池反应电动势, 计算得到 Na_2ZnO_2 生成自由能与温度的关系为 $\Delta G_{\text{Na}_2\text{ZnO}_2}^\ominus = -829.21 + 0.1494T \pm 5.38$ (kJ/mol)。

3) 采用相同方法测量得到 NaAlO_2 的生成自由能与温度关系为 $\Delta G_{\text{NaAlO}_2}^\ominus = -1171.89 + 0.2447T \pm 3.03$ (kJ/mol), 与纯物质热化学数据手册比较相对偏差不到 2%。说明本实验得到的 Na_2PbO_2 和 Na_2ZnO_2 生成自由能数据是可靠的, 可以为低温碱性熔炼过程提供理论支持。

REFERENCES

- [1] 李若贵. 我国铅锌冶炼工艺现状及发展[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(6): 13–20.
LI Ruo-gui. Status and development of lead and zinc smelting process in China[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(6): 13–20.
- [2] 覃文庆, 郑永兴, 刘 维, 孔 燕, 韩俊伟, 罗虹霖, 刘三军. 鼓风炉水淬铅渣的矿物特征[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 262–268.
QIN Wen-qing, ZHENG Yong-xing, LIU Wei, KONG Yan, HAN Jun-wei, LUO Hong-lin, LIU San-jun. Mineralogical characterization of blast furnace slag quenched by water[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(1): 262–268.
- [3] 梁彦杰. 铅锌冶炼渣硫化处理新方法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 2–4.
LIANG Yan-jie. Study on novel sulfidation technologies in managing Zn&Pb smelting waste[D]. Changsha: Central South University, 2012: 2–4.
- [4] DAMSGAARD E F. Exhaustible resources, technology choice and industrialization of developing countries[J]. Resource and Energy Economics, 2012, 34(3): 271–294.
- [5] KHIN Z, STEPHEN G P, PAUL C, CLIVE B, HOU Zeng-qian. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31(1/4): 43–47.
- [6] 杨洪英, 李雪娇, 佟琳琳, 陈国宝. 高铅铜阳极泥的工艺矿物学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(1): 269–278.
YANG Hong-ying, LIU Xue-jiao, TONG Lin-lin, CHEN Guo-bao. Process mineralogy of high lead copper anode slime[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(1): 269–278.
- [7] 刘凯凯, 周广柱, 周 静. 铅锌冶炼渣性质及综合利用研究进展[J]. 山东化工, 2013, 42(7): 58–64.
LIU Kai-kai, ZHOU Guang-zhu, ZHOU Jing. Lead and zinc smelting slag properties and the progress of its comprehensive utilization[J]. Shandong Chemical Industry, 2013, 42(7): 58–64.
- [8] 蒋继穆. 我国铅锌冶炼现状与持续发展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 52–62.
JIANG Ji-mu. Status and sustainable development of lead and zinc smelting industry in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 52–62.
- [9] LI Qian, ZHENG Bao, MIN Xiao-bo, SHEN Wen-qian. Acid leaching kinetics of zinc plant purification residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2786–2791.
- [10] 郭学益, 刘静欣, 田庆华, 李 栋. 有色金属复杂资源低温碱性熔炼的原理与方法[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2): 8–13.
GUO Xue-yi, LIU Jing-xin, TIAN Qing-hua, LI Dong. Principle and method of low temperature alkaline smelting in non-ferrous metallurgy complicated resources[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(2): 8–13.
- [11] A Yu Shustrov, Yu A Matsenko. Low temperature process of lead extraction in accumulator battery scrap separation[J]. Non-ferrous Metals, 1999, 8: 22–25. (In Russian)
- [12] 刘静欣, 郭学益, 刘 旸. 废弃电路板多金属粉末碱性熔炼产物分形浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 545–552.
LIU Jing-xin, GUO Xue-yi, LIU Yang. Fractal leaching kinetics of alkaline smelting product with metal enrichment from waste printed circuit boards[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 545–552.
- [13] YANG Jian-guang, HE De-wen, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, SUN Ya-hui, TANG Mo-tang. Thermodynamics calculation and experimental study on separation of bismuth from a bismuth glance concentrate through a low-temperature molten salt smelting process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(4): 730–737.
- [14] YANG Jian-guang, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming, HE Jing, TANG Mo-tang. Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate SO_2 emission[J]. Metallurgical and Materials Transactions B. 2011, 42(1): 30–36.
- [15] SHA Liang, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions by sulfured orange peel[J]. SciVerse Science Direct Journals, 2011, 275(1): 212–216.
- [16] 谢培培, 李淑妮, 翟全国, 蒋育澄, 胡满成. 电动势法测定混合电解质 $\text{CsBr}+\text{NaBr}+\text{H}_2\text{O}$ 体系的活度系数[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2013, 41(2): 49–53.
XIE Pei-pe, LI Shu-ni, ZHAI Quan-guo, JIANG Yu-cheng, HU Man-cheng. Electromotive force measurements of activity coefficients for the ternary system ($\text{CsBr}+\text{NaBr}+\text{H}_2\text{O}$)[J]. Journal of Shanxi Normal University (Natural Science Edition), 2013,

- 41(2): 49–53.
- [17] 兰 天, 张 虎, 罗方祥. 电动势法研究HAN与Fe³⁺氧化还原反应动力学[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(5): 257–261.
- LAN Tian, ZHANG Hu, LUO Fang-xiang. Reaction kinetic between hydroxylamine nitrate and Fe³⁺ by measuring potential of Fe³⁺/Fe²⁺[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(5): 257–261.
- [18] ZHENG Min-hui, CHEN Yi-song. Free energy of formamon of Na₂SnO₃ by EMF measurement using β -alumina solid electrolyte cell[J]. Acta metallurgica sinica, 1992, 5(4): 320–322.
- [19] SJÖDEN O, SEETHARAMAN S, STAFFANSSON L I. On the gibbs energy of formation of wustite[J]. Metallurgical Transactions, 1986, 17B: 179–184.
- [20] ERNEST M L, CARL R R, HOWARD F M. Phase diagrams for ceramists 1969 supplement[M]. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1969: 2283.
- [21] BARIN I, KNACKE O. Thermochemical properties of inorganic substances[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1973: 237, 439.
- [22] 程乃良, 牛四通, 徐桂英. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 48, 1294, 1836.
- CHENG Nai-liang, NIU Si-tong, XU Gui-ying. Thermochemical data of pure substances[M]. Beijing: Science Press, 2003: 48, 1294, 1836.

(编辑 李艳红)