

Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中 Zn(II)配合平衡

王瑞祥^{1,2}, 唐谟堂¹, 杨建广¹, 杨声海¹, 张文海¹, 唐朝波¹, 何静¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 江西理工大学 材料与化学工程学院, 赣州 341000)

摘要: 用双平衡法研究 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中 Zn(II)配合平衡热力学, 求出氨水浓度和氯离子浓度在 0~10 mol/L 范围内变化时, 体系中各物种的平衡浓度, 绘制热力学平衡图, 并对热力学计算结果进行实验验证和差异分析。结果表明: 锌离子浓度理论计算值与实验值之间的平均相对误差为 7.47%, 这说明该热力学模型是正确的, 所选数据的准确性较好。

关键词: 热力学; Zn(II)配合平衡; 双平衡法

中图分类号: TF 813 **文献标识码:** A

Thermodynamics of Zn(II) complex equilibrium in system of Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O

WANG Rui-xiang^{1,2}, TANG Mo-tang¹, YANG Jian-guang¹, YANG Sheng-hai¹,
ZHANG Wen-hai¹, TANG Chao-bo¹, HE Jing¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Faculty of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou 341000, China)

Abstract: Thermodynamics of Zn(II) complex equilibrium in the system of Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O was studied by the double equilibrium method. Varying the concentration of ammonia and chloride ion, respectively, in range of 0~10 mol/L, the equilibrium concentrations of all the species in the system were calculated, and thermodynamic diagrams were plotted. The relative errors between theoretic calculation and the experimental values of total concentration of zinc were analyzed. The results show that the relative average error between the theoretic calculation and the experimental values is 7.47%. The critical data and the thermodynamic model are believable.

Key words: Thermodynamics; Zn(II) complex equilibrium; double equilibrium method

随着锌产品需求的持续增长^[1], 低品位氧化锌矿的开发利用越来越重要, 因此人们越来越重视研究新的湿法冶金方法从低品位氧化锌矿中提取锌^[2-3]。氨法冶金在碱性体系中进行, 由于自身的优越性近年来倍受人们关注^[4-5], 因此深入开展氨浸法处理低品位氧化锌矿的理论研究, 对推动湿法炼锌技术的进步具有深远的意义。

针对氨浸法处理低品位氧化锌矿的热力学, 国内

外科技工作者开展了一系列研究, YANG 等^[6]和巨少华等^[7]研究了 ZnO-NH₃-NH₄Cl-H₂O 体系的热力学, 但在研究过程中没有考虑锌与氨和氯之间形成的 ZnCl₃(NH₃)⁻等复杂配合物^[8], 同时也没有考虑 CO₃²⁻对平衡的影响。而实际上在氧化锌矿中大量存在的氧化锌物相是碱式碳酸锌, 单纯的 ZnO 物相几乎没有, 碱式碳酸锌溶解后生成大量的 CO₃²⁻, 对体系平衡有着重大影响。石西昌等^[9]研究了 Zn-Cl⁻-NH₃-CO₂²⁻-

H₂O 系的热力学, 也同样没有考虑 ZnCl₃(NH₃)⁻等复杂配合物, 更没有考虑电荷平衡。因此在工程应用时, 这些关于金属 Zn 或者 ZnO 与氨和氯之间的平衡热力学研究成果具有一定的局限性。

本文作者综合考虑 Zn(II)与 NH₃、Cl⁻、OH⁻及 CO₃²⁻等配位体之间的配合平衡问题, 采用基于质量平衡和电荷平衡的双平衡原理, 利用已有的配合物稳定常数等热力学数据, 对 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中 Zn(II)的配合平衡热力学进行了深入研究, 绘制了多种热力学关系图, 使金属离子浓度与配位体浓度的隐性关系转化为显性关系, 并以实验进行验证, 这些研究结果对氨法炼锌具有重要意义。

1 热力学数据

Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系是一个十分复杂的体系, 体系中存在的物种有 Zn²⁺、Zn(NH₃)₂²⁺、

Zn(NH₃)₂²⁺、Zn(NH₃)₃²⁺、Zn(NH₃)₄²⁺、ZnCl⁺、ZnCl_{2(aq)}、ZnCl₃⁻、ZnCl₄²⁻、Zn(OH)⁺、Zn(OH)_{2(aq)}、Zn(OH)₃⁻、Zn(OH)₄²⁻、HZnO₂⁻、ZnO₂²⁻、ZnHCO₃⁺、ZnCl₃(NH₃)⁻、H₂CO_{3(aq)}、HCO₃⁻、CO₃²⁻、(NH₄)₂CO_{3(aq)}、(NH₄)HCO_{3(aq)}、Cl⁻、NH_{3(aq)}、NH₄⁺、H⁺、OH⁻ 共 27 种, 锌配合物的稳定常数^[10]如表 1 所列, 其他相关化合物的标准生成吉布斯自由能^[11]如表 2 所列。

2 热力学分析和模型建立

2.1 平衡固相分析

在 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中可能存在的固相物质有 ZnCO₃·2Zn(OH)₂·H₂O_(s)、ZnCO_{3(s)}、Zn(OH)_{2(s)}和 ZnCl₂(NH₃)_{2(s)}共 4 种, 它们的溶度积^[12]如表 3 所列。

在采用纯 NH₄Cl 作为浸出剂浸出含锌物料时, 会生成 ZnCl₂(NH₃)₂ 沉淀^[8], 而当有氨水存在时不会出现

表 1 锌配合物稳定常数^[10](T=298 K)

Table 1 Critical stability constants of zinc complexes at 298 K

Species	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	ZnCl ⁺	ZnCl ₂	ZnCl ₃ ⁻	ZnCl ₄ ²⁻	ZnCl ₃ (NH ₃) ⁻
lgβ _i	2.38	4.88	7.43	9.65	0.10	0.06	0.10	0.30	3.15 ^[12]

表 2 相关物种的标准自由能^[11](T=298 K)

Table 2 Gibbs free energy of related species at 298 K

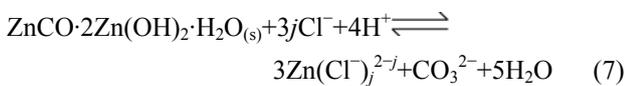
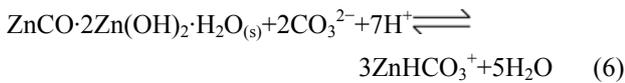
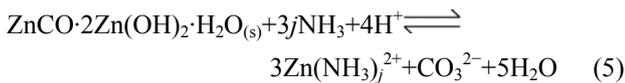
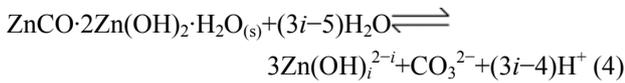
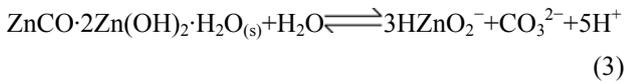
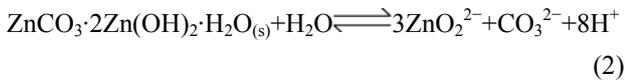
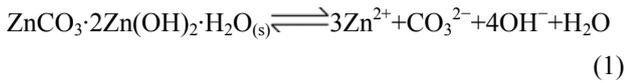
Species	Δ _f G _m [⊖] / (J·mol ⁻¹)	Source	Species	Δ _f G _m [⊖] / (J·mol ⁻¹)	Source	Species	Δ _f G _m [⊖] / (J·mol ⁻¹)	Source
ZnCO ₃ ·2Zn(OH) ₂ ·H ₂ O(s)	-2 095 146	Cal.	Zn ²⁺	-147 773	Ref.[11]	ZnOH ⁺	-330 540	Ref.[11]
Zn(OH) _{2(aq)}	-537 398	Ref.[11]	Zn(OH) ₃ ⁻	-702 912	Ref.[11]	Zn(OH) ₄ ²⁻	-868 031	Ref.[11]
Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	-188 065	Cal.	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	-229 042	Cal.	Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	-270 303	Cal.
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	-309 682	Cal.	ZnCl ⁺	-279 513	Cal.	ZnCl ₂	-410 455	Cal.
ZnCl ₃ ⁻	-541 853	Cal.	ZnCl ₄ ²⁻	-674 165	Cal.	ZnHCO ₃ ⁺	-728 484	Cal.
HZnO ₂ ⁻	-465 780	Ref.[11]	ZnO ₂ ²⁻	-390 729	Ref.[11]	NH _{3(aq)}	-26 712	Ref.[11]
H ₂ O	-238 098	Ref.[11]	OH ⁻	-157 899	Ref.[11]	NH ₄ ⁺	-79 800	Ref.[11]
Cl ⁻	-131 170	Ref.[11]	CO ₃ ²⁻ _(aq)	-530 124	Cal.	HCO ₃ ⁻	-589 302	Cal.
H ₂ CO _{3(aq)}	-625 800	Cal.	(NH ₄) ₂ CO _{3(aq)}	-689 262	Cal.	NH ₄ HCO _{3(aq)}	-668 640	Cal.

表 3 有关固相物质的溶度积^[12]

Table 3 K_{sp} of solid phase at 298 K

Species	ZnCO ₃ ·2Zn(OH) ₂ ·H ₂ O _(s)	ZnCO _{3(s)}	ZnCl ₂ (NH ₃) _{2(s)}	Zn(OH) _{2(s)}
K _{sp}	6.76 × 10 ⁻⁴⁵	1.46 × 10 ⁻¹⁰	1.07 × 10 ⁻⁹	3.00 × 10 ⁻¹⁷

ZnCl₂(NH₃)₂ 沉淀,即在 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中,只有在 NH₃ 浓度为零的临界条件下才有可能出现 ZnCl₂(NH₃)₂ 沉淀。因此,在本研究中没有将 ZnCl₂(NH₃)_{2(s)} 列入模型。而对于 ZnCO_{3(s)}、Zn(OH)_{2(s)}、ZnCO₃·2Zn(OH)₂·H₂O_(s) 3 种固相物质,在 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中存在的固相物质为 ZnCO₃·2Zn(OH)₂·H₂O_(s)^[12],因此在本研究中根据同时平衡原理,每种锌配合离子或物种均与 ZnCO₃·2Zn(OH)₂·H₂O_(s) 平衡:



2.2 模型建立

根据双平衡电算指数法^[13-14], Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系中,离子或配合物的摩尔浓度可以用以下通式表示:

$$c(R) = \exp(A + B \cdot \text{pH} + C \cdot \ln c(\text{NH}_{3(\text{aq})}) + D \cdot \ln c(\text{Cl}^-) + E \cdot \ln c(\text{CO}_3^{2-})) \quad (8)$$

式中 R 代表各种离子或物种, A 为常数,可由反应式平衡方程求得, B 为配合物得失质子数与 $\ln 10$ 的乘积, C 、 D 、 E 分别为氨、氯离子和碳酸根离子的配位数。根据以上表中的数据 and 化学反应方程式,可以计算出各物种浓度表达式中的 A 、 B 、 C 、 D 和 E 值列于表 4。

另外,根据质量守恒定律中建立锌量、氮量、氯量以及碳量平衡方程:

$$c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}} = c(\text{Zn}^{2+}) + \sum_{i=1}^4 c(\text{Zn(NH}_3)_i^{2+}) + \sum_{j=1}^4 c(\text{Zn(OH)}_j^{2-j}) + \sum_{k=1}^4 c(\text{ZnCl}_k^{2-k}) + c(\text{HZnO}_2^-) + c(\text{ZnO}_2^{2-}) + \text{ZnHCO}_3^+ + \text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)^- \quad (9)$$

表 4 各离子的电算指数常数

Table 4 Constants in exponential for calculating species concentration

Species	A	B	C	D	E
Zn ²⁺	9.084	-3.07	0	0	-1/3
Zn(NH ₃) ²⁺	14.565	-3.07	1	0	-1/3
Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	20.323	-3.07	2	0	-1/3
Zn(NH ₃) ₃ ²⁺	26.195	-3.07	3	0	-1/3
Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	31.308	-3.07	4	0	-1/3
ZnOH ⁺	-13.121	-0.768	0	0	-1/3
Zn(OH) _{2(aq)}	-25.687	1.535	0	0	-1/3
Zn(OH) ₃ ⁻	-54.984	3.838	0	0	-1/3
Zn(OH) ₄ ²⁻	-84.440	6.141	0	0	-1/3
ZnCl ⁺	9.314	-3.07	0	1	-1/3
ZnCl ₂	9.222	-3.07	0	2	-1/3
ZnCl ₃ ⁻	9.314	-3.07	0	3	-1/3
ZnCl ₄ ²⁻	9.775	-3.07	0	4	-1/3
ZnCl ₃ (NH ₃) ⁻	16.338	-3.07	1	1	-1/3
HZnO ₂ ⁻	-54.594	3.838	0	0	-1/3
ZnO ₂ ²⁻	-84.886	6.141	0	0	-1/3
ZnHCO ₃ ⁺	29.673	-5.374	0	0	2/3
NH _{3(aq)}	0	0	1	0	0
NH ₄ ⁺	21.427	-2.303	1	0	0
(NH ₄) ₂ CO _{3(aq)}	42.668	-4.606	2	0	1
NH ₄ HCO _{3(aq)}	45.126	-4.606	1	0	1
CO ₃ ²⁻	0	0	0	0	1
HCO ₃ ⁻	28.885	-2.303	0	0	1
H ₂ CO _{3(aq)}	38.617	-4.606	0	0	1
OH ⁻	-32.370	2.303	0	0	0
H ⁺	0	-2.303	0	0	0

$$c(\text{NH}_3)_{\text{T}} = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_{3(\text{aq})}) + \sum_{i=1}^4 (i \cdot c(\text{Zn(NH}_3)_i^{2+})) + 2 \cdot c((\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(\text{aq})}) + \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{aq})} + \text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)^- \quad (10)$$

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{T}} = c(\text{Cl}^-) + \sum_{k=1}^4 (k \cdot c(\text{ZnCl}_k^{2-k})) + 3 \cdot \text{ZnCl}_3(\text{NH}_3)^- \quad (11)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{ZnHCO}_3^+) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}) + c((\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3(\text{aq})}) + c(\text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{aq})}) \quad (12)$$

根据溶液电中性原理,建立电荷平衡方程:

$$2 \cdot c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}} + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-)_{\text{T}} + c(\text{OH}^-) + 2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}} \quad (13)$$

式中 $c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}}$ 和 $c(\text{Zn}^{2+})$ 以及 $c(\text{Cl}^-)_{\text{T}}$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 分别表示锌离子和氯根的总摩尔浓度以及游离锌离子和游离氯离子的摩尔浓度, $c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}}$ 为溶液中碳酸根的总摩尔浓度, $c(\text{NH}_3)_{\text{T}}$ 为溶液中氨和铵的总摩尔浓度, $c(\text{NH}_3(\text{aq}))$ 表示游离氨的摩尔浓度, i 、 j 及 k 分别表示氨、羟基和氯根等配体的配位数。

在以上模型中, 有平衡方程式(9)~(13), 共有 pH、 $c(\text{NH}_3(\text{aq}))$ 、 $c(\text{NH}_3)_{\text{T}}$ 、 $c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}}$ 、 $c(\text{Cl}^-)_{\text{T}}$ 、 $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}}$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}}$ 和 $c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}}$ 8 个未知数, 由于体系中所有的锌和碳酸根全部由 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解产生, 所以体系中总锌含量 $c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}}$ 等于总碳酸根含量 $c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{T}}$ 的 3 倍。因此模型求解时, 实际未知数的数量为 7 个, 给定其中两个未知数, 求解这个模型, 便可以得到其他未知数的值。

在实际计算过程中, 因为浸出剂的组成为 NH_4Cl 和 NH_4OH (氨水), 所以在这个体系中, 可以选择给定它们的初始浓度值。其中 $c(\text{NH}_4\text{OH})=c(\text{NH}_3)_{\text{T}}-c(\text{Cl}^-)_{\text{T}}$, $c(\text{NH}_4\text{Cl})=c(\text{Cl}^-)_{\text{T}}$ 。

这样, 模型中就共有 5 个未知数, 5 个方程。将以上已知数据和方程组输入由 MATLAB^[15]编写的程序, 求出了 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 分别在 0~10 mol/L 的变化范围里的其它未知的浓度数值和 pH 值。

3 结果与讨论

3.1 pH 值变化

根据计算结果, 利用 MATLAB 绘制出体系平衡时 pH 值随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的变化情况如图 1 所示。由图 1 可以看出, pH 值随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 的增加而增

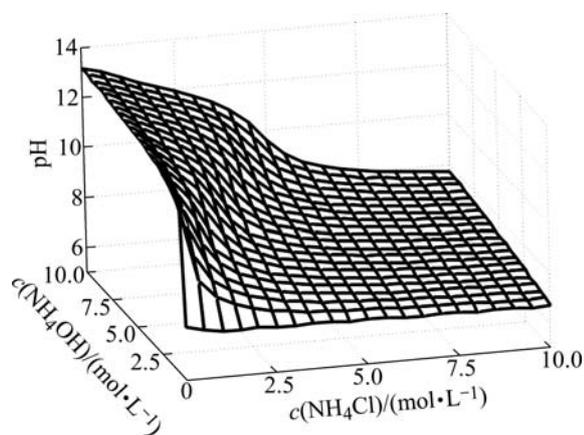


图 1 pH 值与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.1 Relationship of pH with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$

大, 最大达到 13.17。随 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的增大而减小, 最小达到 6.71。

3.2 游离氯离子浓度变化

游离 $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}}$ 随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的变化情况如图 2 所示。由图 2 可以看出, 游离氯离子浓度总的变化趋势是随着氯化铵浓度的增大而增大。当氨水浓度较低时, 游离氯离子浓度先是随着氯化铵浓度增加快速增大, 但当氯化铵浓度超过 2.5 mol/L 后, 游离氯离子浓度随氯化铵浓度增加而增大的速度趋缓, 主要是因为氨离子浓度低, 氯离子与锌离子配位, 生成了锌与氯的配离子 ZnCl_i^{2-i} , 这一点可以由图 3 清楚地看出。当氨水浓度较高时, 游离氯离子浓度随着氯化铵浓度增加而接近直线增大。主要是 NH_3 与 Zn 的配位能力大, 有氨存在时, 氨和锌优先配位, 溶液中绝大多数 Zn^{2+} 与 NH_3 形成配合物, 因而氯离子浓度直线升高。

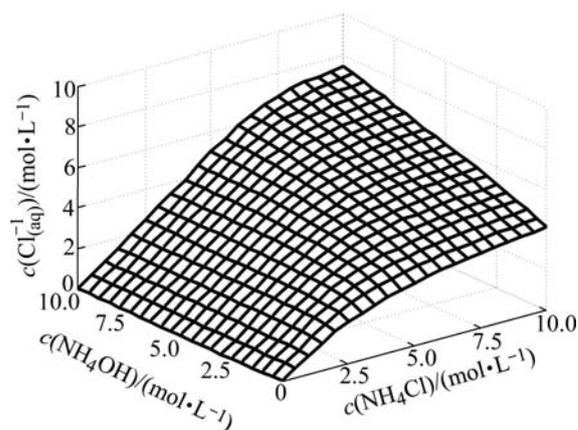


图 2 $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}}$ 与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.2 Relationship of $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}}$ with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$

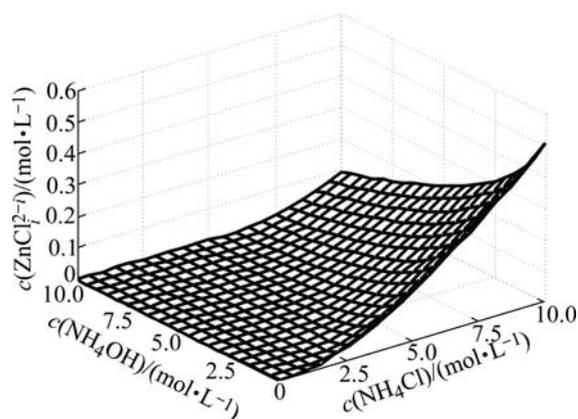


图 3 $c(\text{ZnCl}_i^{2-i})$ 与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.3 Relationship of $c(\text{ZnCl}_i^{2-i})$ with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$

3.3 游离氨浓度变化

游离 $c(\text{NH}_3(\text{aq}))$ 浓度随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的变化情况如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当 $c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 小于 2:1 时, 游离氨浓度几乎为 0, 当 $c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 大于 2:1 时, 游离氨浓度快速增加, 这是因为当 $c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 小于 2:1 时, 几乎所有的 NH_3 都与 Zn^{2+} 配位, 形成了 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ 配合物。

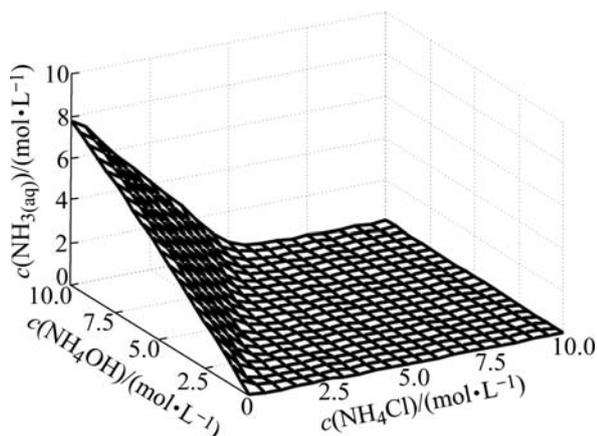


图 4 $c(\text{NH}_3(\text{aq}))$ 与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.4 Relationship of $c(\text{NH}_3(\text{aq}))$ with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$

3.4 总锌浓度变化

总 $c(\text{Zn})_T$ 浓度随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的变化情况如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在 $c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 小于 2:1 时, 当 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 一定, $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 随着 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 的增加而直线增大; 当 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 一定时, $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 随着 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的增加而快速增大。在 $c(\text{NH}_4\text{OH})/c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 大于 2:1 时, 当 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 一定, $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 的增加对

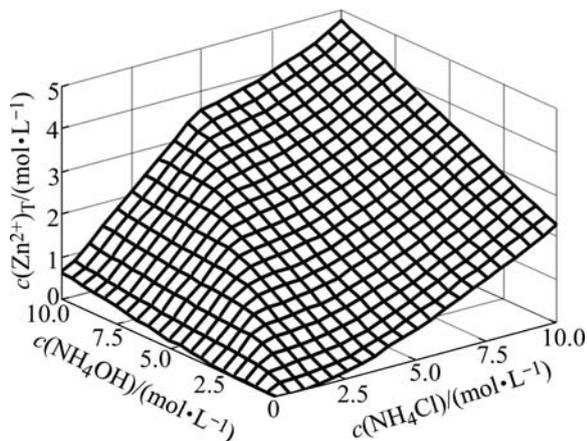


图 5 $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.5 Relationship of $c(\text{Zn}^{2+})_T$ with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$

$c(\text{Zn}^{2+})_T$ 影响不大; 当 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 一定时, $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 随着 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的增加而直线增大。这说明当平衡过程中有 CO_3^{2-} 生成时, 适当提高氨水浓度有利于提高过程的总锌浓度。这些现象与不考虑 CO_3^{2-} 时 $\text{Zn}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系有较大差异, 不考虑 CO_3^{2-} 时 $\text{Zn}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系 $c(\text{Zn})_T$ 浓度随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的变化情况如图 6 所示。由图 6 可见, 当 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 一定时, $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 随 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 的增加而增大, 直到 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 与 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 相等时, $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 达到最大值, 即使继续向体系中添加 NH_4OH , $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 也不会再增加。

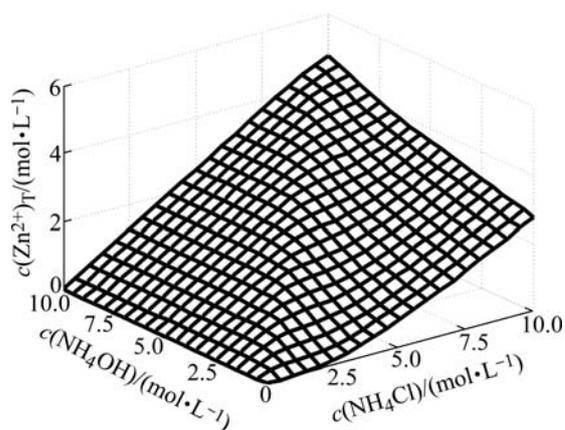


图 6 $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 $c(\text{Zn}^{2+})_T$ 与 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 的曲面关系

Fig.6 Relationship of $c(\text{Zn}^{2+})_T$ with $c(\text{NH}_4\text{OH})$ and $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ in system of $\text{Zn}(\text{II})-\text{NH}_3-\text{Cl}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$

4 实验验证

将配好的相应浓度的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液和过量的分析纯 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合, 在 25°C 下搅拌 72 h, 液固分离, 分析溶液中的锌浓度。实验值与理论计算值如表 5 所列。

从表 5 可以看出, 在不同的氨和铵浓度下, 锌平衡浓度相对误差的绝对平均值为 7.47%, 这说明该热力学模型是正确的, 所选数据的准确性较好, 产生大于 5% 误差的主要原因是用质量摩尔浓度代替活度, 其次是实验和分析误差。所构建的热力学图可用来确定浸出剂的成分, 优化浸出剂结构, 在较高的氯化铵浓度下, 大幅降低氨水浓度, 同样可以获得较高的锌平衡浓度, 可以有效减少氨水挥发, 对低品位氧化锌矿的氨法冶炼具有重要的理论指导意义和学术价值。

表 5 不同的 $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ 和 $c(\text{NH}_4\text{OH})$ 下, 溶液中平衡 $c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}}$ 的实验值和计算值比较Table 5 Experimental and calculated values of equilibrium $c(\text{Zn}^{2+})_{\text{T}}$ under different $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ and $c(\text{NH}_4\text{OH})$

$c(\text{NH}_3)_{\text{T}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_4\text{Cl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{NH}_4\text{OH})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Experimental value/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Calculated value/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Relative error/%
5.2	5.0	0.2	45.78	48.78	6.14
5.4	5.0	0.4	55.88	50.88	-9.83
5.6	5.0	0.6	48.65	53.34	8.79
5.8	5.0	0.8	50.13	56.03	10.54
6.0	5.0	1.0	50.71	58.91	13.92
4.2	4.0	0.2	30.25	32.48	6.85
4.4	4.0	0.4	32.47	34.62	6.22
4.6	4.0	0.6	40.25	37.24	-8.09
4.8	4.0	0.8	44.30	40.15	-10.35
5.0	4.0	1.0	38.36	43.27	11.34
4.0	3.0	1.0	32.69	31.37	-4.22
5.0	3.0	2.0	48.15	51.47	6.46
6.0	3.0	3.0	62.10	72.89	14.81
7.0	3.0	4.0	100.75	94.56	-6.54
8.0	3.0	5.0	107.22	115.49	7.16
3.0	2.0	1.0	24.39	25.05	2.64
4.0	2.0	2.0	45.13	47.23	4.44
5.0	2.0	3.0	62.17	68.73	9.55
6.0	2.0	4.0	78.48	86.37	9.13
7.0	2.0	5.0	82.14	93.52	12.17
2.0	1.0	1.0	22.52	22.41	-0.47
3.0	1.0	2.0	42.56	40.68	-4.61
4.0	1.0	3.0	44.97	46.75	3.81
5.0	1.0	4.0	47.94	49.14	2.44
6.0	1.0	5.0	48.65	51.96	6.36
Relative average error/%					7.47

5 结论

1) 根据电算指数法建立了较精确的 Zn(II)-NH₃-Cl⁻-CO₃²⁻-H₂O 体系的热力学模型, 通过对模型求解, 绘制了各种重要的热力学关系图, 反映了体系的热力学规律。

2) 理论计算结果与实验数据符合的较好, 锌平衡浓度相对偏差的绝对平均值为 7.47%。

3) 在较高的氯化铵浓度下, 大幅降低氨水浓度, 同样可以获得较高的锌平衡浓度, 可以有效减少氨法处理低品位氧化锌矿过程的氨水挥发损失。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] JU Shao-hua, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution [J]. Hydrometallurgy, 2005, 80: 67-74.
- [3] 杨大锦, 谢刚, 贾云芝, 杨德明, 彭建蓉. 低品位氧化锌矿堆浸实验研究[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 59-61.
YANG Da-jin, XIE Gang, JIA Yun-zhi, YANG De-ming, PENG

- Jian-rong. Study on heap leaching of low-grade zinc oxide ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(1): 59-61.
- [4] JU Sao-hua, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Fundamental thermodynamic and technologic study for extracting gold from low-grade gold ore in system of $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(1): 203-208.
- [5] YANG Sheng-hai, TANG Mo-tang, CHEN Yi-feng, TANG Chao-bo, HE Jing. Anodic reaction kinetics of electrowinning zinc in system of $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(3): 626-630.
- [6] YANG Sheng-hai, TANG Mo-tang. Thermodynamics of $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 830-833.
- [7] 巨少华, 唐谟堂, 杨声海. 用 MATLAB 编程求解 $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系热力学模型 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2005, 36(5): 821-827.
- JU Sao-hua, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai. Thermodynamic model of $\text{Zn(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system using MATLAB programming [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2005, 36(5): 821-827.
- [8] LIMPO J L, LUIS A, CRISTINA M C. Solubility of zinc chloride in ammoniacal ammonium chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 1993, 32: 247-260.
- [9] 石西昌, 赵瑞荣, 蒋汉赢. $\text{Zn-Cl-NH}_3\text{-CO}_2^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 系的热力学分析[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1998, 29(2): 193-196.
- SHI Xi-chang, ZHAO Rui-rong, JIANG Han-ying. Thermodynamic analysis on system of $\text{Zn-Cl-NH}_3\text{-CO}_2^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ [J]. J Cent South Univ Technol: Natural Science Edition, 1998, 29(2): 193-196.
- [10] SMITH R M, MATELL A E. Critical stability constants inorganic complexes [M]. New York: Plenum Press, 1976.
- [11] DEAN A J. Langes handbook of chemistry [M]. 14th Ed. New York: Plenum Press, 2001.
- [12] 张保平. 锰锌软磁铁氧体前躯体碳酸盐共沉淀过程基础理论及工艺研究[D].长沙: 中南大学, 2004.
- ZHANG Bao-ping. The basic and technical research on the coprecipitation by carbonate process of Mn-Zn soft magnetic ferrite precursor [D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [13] TANG Mo-tang, ZHAO Tian-cong. A thermodynamic study on the basic and negative potential fields of the systems of $\text{Sb-S-H}_2\text{O}$ and $\text{Sb-Na-S-H}_2\text{O}$ [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1988, 19(1): 35-43.
- [14] TANG Mo-tang, ZHAO-Tian cong, LU Jun-le. Principle and application of the new chlorination-hydrolyzation process [J]. J Cent South Inst Min Metall, 1992, 23(4): 405-411.
- [15] 王沫然. MATLAB 与科学计算[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.
- WANG Mo-ran. MATLAB and science calcuation [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2003.

(编辑 何学锋)