

# Mg<sup>2+</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Ida<sup>2-</sup> - H<sub>2</sub>O体系热力学平衡分析\*

苏明如, 窦爱春, 刘帅, 刘彤, 高天, 潘进, 刘云建

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:**针对碳酸镁在亚氨基二乙酸盐体系中的溶解热力学平衡方程建立了其溶解热力学模型,根据配位化学理论分析了亚氨基二乙酸根离子总浓度和pH值对体系中镁离子总浓度、游离镁离子浓度、游离亚氨基二乙酸根离子浓度和游离碳酸根离子浓度的影响,并分析了镁离子和亚氨基二乙酸根的物种分布规律。结果表明,在亚氨基二乙酸盐体系中,酸性条件下碳酸镁的溶解以酸溶作用为主,碱性条件下碳酸镁的溶解以亚氨基二乙酸根离子与镁离子配合作用为主,但是二者配合能力较弱,所以碳酸镁溶解量很低。

**关键词:**亚氨基二乙酸;热力学;碳酸镁

中图分类号:TF813 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)06-0024-07

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.005

## Thermodynamic Equilibrium Analysis on Mg<sup>2+</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - Ida<sup>2-</sup> - H<sub>2</sub>O System

SU Mingru, DOU Aichun, LIU Shuai, LIU Tong, GAO Tian, PAN Jin, LIU Yunjian

(School of material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Thermodynamic behaviors of magnesium carbonate (MgCO<sub>3</sub>) in iminodiacetate system were studied, and thermodynamic equilibrium equation was established. The theories of coordination chemistry was used to analysis the effect of the total concentration of Ida<sup>2-</sup> and pH value on the total concentration of Mg<sup>2+</sup> and the concentration of free Mg<sup>2+</sup>, Ida<sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Species distribution of Mg<sup>2+</sup> and Ida<sup>2-</sup> was also discussed. The results show that the dissolution of MgCO<sub>3</sub> under acidic condition is acid dissolution, while the dissolution of MgCO<sub>3</sub> under alkaline condition is coordination reaction between Mg<sup>2+</sup> and Ida<sup>2-</sup>. However, the dissolution quantity of MgCO<sub>3</sub> is very low in alkaline system because the coordination ability of Mg<sup>2+</sup> with Ida<sup>2-</sup> is very weak.

**Key words:** iminodiacetic acid; thermodynamics; MgCO<sub>3</sub>

我国是世界最大的有色金属生产国和消费国,在我国发展有色金属工业具有潜在的资源优势。我国矿产资源潜在总值居世界第三位,是世界上矿产资源总量丰富、储量可观、品种较齐全、资源配套程度较高的少数国家之一<sup>[1]</sup>。但是,我国的铜、铅、锌

等重要金属资源矿石一般品位较低,成分复杂,且随着矿石资源的不断开采,易选冶的硫化矿逐渐减少,为有色金属行业的发展带来难题<sup>[1-2]</sup>。因此,资源的综合利用应运而生,对各金属的氧化矿及二次金属资源的开发受到了人们的广泛关注。

\* 收稿日期:2018-05-07

基金项目:江苏大学高级人才启动基金(14JDG130);江苏省自然科学基金(BK20150506);国家自然科学基金(51604125,51604124,51774150)

作者简介:苏明如(1987-),女,河南新乡人,博士,讲师,主要从事有色金属冶金及新能源材料研究。

通信作者:窦爱春(1982-),男,江苏泰州人,博士,副教授,主要从事有色金属及资源综合利用研究,Email:smrr1987@163.com。

金属氧化矿及二次金属资源具有来源广泛、赋存量、价格低廉等优点,但是该类资源一般不易用传统选矿方法富集,而多用湿法冶炼的方法直接浸出,但存在着成分复杂、杂质含量高、回收率低等缺点,其实际应用受到了一定的限制<sup>[3-7]</sup>。其常见的浸出方法主要有酸性浸出<sup>[8-11]</sup>、碱浸<sup>[12-16]</sup>和氨浸<sup>[17-18]</sup>等。酸性浸出可以同时提取多种有价金属,回收率高,但是过程酸耗高,作业环境差,且浸出选择性较差、浸出液成分复杂,导致处理工艺复杂;碱法浸出和氨浸可以与金属形成配合物,实现选择性浸出,但是碱法浸出和氨浸不适合处理硅镁含量高的矿物原料,极大地限制了其应用。而氨基酸盐浸出相较于以上三种浸出方法,可以有效地实现选择性浸出,过程简单,条件容易控制,且环境友好,并已开始用于次生氧化矿如锌氧化矿的处理,但是目前其理论研究比较缺乏<sup>[19-22]</sup>。常见的氨基酸盐体系有亚氨基二乙酸盐体系(Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O)、谷氨酸盐体系(Glu<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O)、和氨三乙酸盐体系等(Nta<sup>3-</sup>-H<sub>2</sub>O)。杨天足等<sup>[19-23]</sup>分别采用碱性亚氨基二乙酸盐体系和碱性谷氨酸钠体系对低品位氧化锌矿的基础理论和工艺进行了详细的研究,结果表明,氨基酸盐体系浸出高脉石型复杂低品位氧化锌矿,可有效避免脉石类杂质Ca、Mg、Fe、Si在浸出体系中大量溶解的问题,实现选择性浸锌的目的;回收锌的同时,可回收部分有价金属,同时实现浸出剂的再生,降低了工艺成本,实现资源的综合利用,且过程中无环境污染。亚氨基二乙酸(NH(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>)为白色结晶性粉末,无毒,可与酸碱生成盐,也可与多种金属形成螯合物,其相应酸根离子Ida<sup>2-</sup>为三齿配体,可与Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等金属离子形成稳定的金属配合物<sup>[19, 24, 25]</sup>。

基于上述分析,本文对亚氨基二乙酸盐(Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O)体系浸出过程进行了理论分析。Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系在处理有色金属次生氧化矿资源方面具有独特的优势:一方面,体系采用氨基酸盐作为配体,为弱碱性,操作环境较好;另一方面,配体Ida<sup>2-</sup>对重金属离子具有较强的配合能力,而对大多数杂质金属离子配合能力较弱,浸出选择性强<sup>[2]</sup>。此外,在次生氧化矿中,同为二价离子的Mg<sup>2+</sup>是脉石中普遍存在的金属离子,对重金属湿法冶金净化工艺有诸多不利的影响,考查Mg<sup>2+</sup>在亚氨基二乙酸盐体系中溶解行为对此类技术的工业应用具有重要意

义。因此,本文以MgCO<sub>3</sub>为平衡固相,构建MgCO<sub>3</sub>在Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中的溶解平衡热力学模型,分析298 K条件下,MgCO<sub>3</sub>在Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中的溶解热力学特性,考察Ida<sup>2-</sup>配体对镁的选择性,为亚氨基酸盐法提供理论支持,拓展其对其他金属矿物的提取应用。

## 1 热力学模型和平衡方程的建立

在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,MgCO<sub>3</sub>是仅有的平衡固相。体系中进行的反应如下:

(1) MgCO<sub>3</sub>的离解反应;

(2) Ida<sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>与Mg<sup>2+</sup>的配合反应;

(3) Ida<sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的加质子反应;

(4) 水的电离反应。

基于以上反应平衡建立热力学模型。模型中涉及的热力学数据如表1所示。

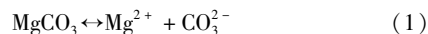
表1 模型中涉及的热力学数据(298 K)

Species	lgβ <sub>i</sub>	Ref.	Species	lgβ <sub>i</sub>	Ref.
*MgCO <sub>3</sub>	-7.46	[19]	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.57	[28]
*H <sub>2</sub> O	-14.0	[26]	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.59	[28]
Mg(Ida)	2.98	[27]	Mg(OH) <sup>+</sup>	2.58	[27]
HIda <sup>-</sup>	9.34	[28]	MgCO <sub>3</sub> (aq)	2.88	[27]
H <sub>2</sub> Ida	11.95	[28]	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	0.95	[28]
H <sub>3</sub> Ida <sup>+</sup>	13.77	[28]			

注: \*MgCO<sub>3</sub>表示其lgK<sub>sp</sub>; \*H<sub>2</sub>O表示lgK<sub>w</sub>。

### 1.1 MgCO<sub>3</sub>的离解反应

MgCO<sub>3</sub>的离解反应为:



MgCO<sub>3</sub>的溶度积表达式为:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

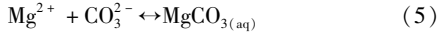
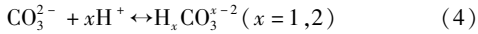
假设不考虑空气中的CO<sub>2</sub>在水溶液中的溶解平衡,则在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>全部由MgCO<sub>3</sub>离解引入,即:

$$[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} \quad (3)$$

### 1.2 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的平衡

在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>可与H<sup>+</sup>发生加质子反应,反应如式(4)所示。此外,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>以及HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>均可与Mg<sup>2+</sup>形成配合物,其反应

式分别如式(5)和式(6)所示。



式(4)、(5)和式(6)的反应常数分别如式(7)、(8)和式(9)所示。

$$\beta_{\text{hx}} = \frac{[\text{H}_x\text{CO}_3^{x-2}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^x} \quad (x=1,2) \quad (7)$$

$$\beta_{\text{cl}} = \frac{[\text{MgCO}_3(\text{aq})]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} \quad (8)$$

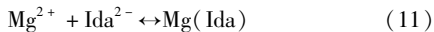
$$\beta_{\text{c2}} = \frac{[\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

由上可知,碳酸根离子总浓度( $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ )为:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} &= [\text{CO}_3^{2-}] + \\ &[\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{MgCO}_3(\text{aq})] + \text{Mg}(\text{HCO}_3)^+ \\ &= [\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{\text{h1}}[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] + \\ &\beta_{\text{h2}}[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2 + \beta_{\text{cl}}[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] + \\ &\beta_{\text{c2}}\beta_{\text{h1}}[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] \\ &= [\text{CO}_3^{2-}](1 + \beta_{\text{h1}}[\text{H}^+] + \beta_{\text{h2}}[\text{H}^+]^2 + \beta_{\text{cl}}[\text{Mg}^{2+}] + \\ &\beta_{\text{c2}}\beta_{\text{h1}}[\text{Mg}^{2+}][\text{H}^+]) \\ &= [\text{CO}_3^{2-}](1 + \beta_{\text{h1}}[\text{H}^+] + \beta_{\text{h2}}[\text{H}^+]^2) + \\ &K_{\text{sp}}(\beta_{\text{cl}} + \beta_{\text{c2}}\beta_{\text{h1}}[\text{H}^+]) \quad (10) \end{aligned}$$

### 1.3 $\text{Mg}^{2+}$ 的平衡

对于  $\text{Mg}^{2+}$  而言,除式(5)和(6)之外,在  $\text{Mg}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}-\text{Ida}^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  体系中  $\text{Ida}^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  也可以与  $\text{Mg}^{2+}$  形成配合物,其反应式如下:



式(11)和(12)对应的配合物稳定常数如下:

$$\beta_{\text{d}} = \frac{[\text{Mg}(\text{Ida})]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Ida}^{2-}]} \quad (13)$$

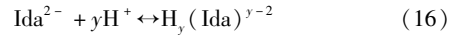
$$\beta_{\text{e}} = \frac{[\text{Mg}(\text{OH})^+]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]} \quad (14)$$

根据式(4)、(5)、(6)、(11)和式(12)可知,镁离子的总浓度为:

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}} &= [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgCO}_3(\text{aq})] + \\ &[\text{Mg}(\text{HCO}_3)^+] + [\text{Mg}(\text{Ida})] + [\text{Mg}(\text{OH})^+] = \\ &[\text{Mg}^{2+}] + \beta_{\text{cl}}[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] + \beta_{\text{c2}}[\text{Mg}^{2+}][\text{HCO}_3^-] + \\ &\beta_{\text{d}}[\text{Mg}^{2+}][\text{Ida}^{2-}] + \beta_{\text{e}}[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-] \\ &= [\text{Mg}^{2+}](1 + \beta_{\text{d}}[\text{Ida}^{2-}] + \beta_{\text{e}}[\text{OH}^-]) + \\ &\beta_{\text{cl}}K_{\text{sp}} + \beta_{\text{c2}}[\text{Mg}^{2+}]\beta_{\text{h1}}[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] \\ &= [\text{Mg}^{2+}](1 + \beta_{\text{d}}[\text{Ida}^{2-}] + \beta_{\text{e}}[\text{OH}^-]) + \\ &\beta_{\text{cl}}K_{\text{sp}} + K_{\text{sp}}\beta_{\text{c2}}\beta_{\text{h1}}[\text{H}^+] \quad (15) \end{aligned}$$

### 1.4 $\text{Ida}^{2-}$ 的平衡

对于  $\text{Mg}^{2+}$  而言,  $\text{Ida}^{2-}$  可与  $\text{Mg}^{2+}$  形成配合物(如式(11)所示),同时也可以与  $\text{H}^+$  发生加质子反应,其反应式如下:



对应的反应常数为:

$$\beta_{\text{r}} = \frac{[\text{H}_y(\text{Ida})^{y-2}]}{[\text{Ida}^{2-}][\text{H}^+]^y} \quad (y=1,2,3) \quad (17)$$

根据式(11)和式(16)可知,  $\text{Ida}^{2-}$  的总浓度为:

$$\begin{aligned} [\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}} &= [\text{Ida}^{2-}] + [\text{Mg}(\text{Ida})] + \\ &[\text{HIda}^-] + [\text{H}_2\text{Ida}] + [\text{H}_3\text{Ida}^+] = \\ &[\text{Ida}^{2-}] + \beta_{\text{d}}[\text{Mg}^{2+}][\text{Ida}^{2-}] + \beta_{\text{h1}}[\text{Ida}^{2-}][\text{H}^+] + \\ &\beta_{\text{h2}}[\text{Ida}^{2-}][\text{H}^+]^2 + \beta_{\text{h3}}[\text{Ida}^{2-}][\text{H}^+]^3 \\ &= [\text{Ida}^{2-}](1 + \beta_{\text{d}}[\text{Mg}^{2+}] + \beta_{\text{h1}}[\text{H}^+] + \\ &\beta_{\text{h2}}[\text{H}^+]^2 + \beta_{\text{h3}}[\text{H}^+]^3) \quad (18) \end{aligned}$$

### 1.5 水的电离平衡

水的离子积常数为:

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (19)$$

以上为碳酸镁在亚氨基二乙酸盐体系中的溶解热力学平衡方程及其相应的溶解热力学模型。在该模型中,当达到平衡状态时,溶液中共存在  $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}}$ 、 $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$ 、 $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 、 $[\text{Ida}^{2-}]$ 、 $[\text{H}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$  等 8 个未知数,其中  $[\text{Mg}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$  和  $[\text{OH}^-]$  由碳酸镁的溶解平衡制约,而  $[\text{H}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$  由水的电离平衡制约。

试验过程中,浸出剂亚氨基二乙酸的浓度是已知的,而相应的 pH 值可以根据试验要求进行调控。因此,在实际计算过程中,  $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$  和  $[\text{H}^+]$  可以认为是已知数,根据 MATLAB 软件可以得到  $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$  和  $[\text{H}^+]$  在一定范围内的其他未知数。计算过程中,假定  $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$  在  $0 \sim 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 在  $5 \sim 14$  区间。

## 2 结果与讨论

采用 MATLAB 软件进行热力学分析和计算,得出未知数随  $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$  和 pH 的变化而变化的三维曲面图。其中,由式(3)可知,  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ ,因此此处仅对  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}}$  进行分析和讨论,对  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  不再赘述。

### 2.1 镁离子总浓度 $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}}$ 的变化

镁离子总浓度  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{T}}$  随  $[\text{Ida}^{2-}]_{\text{T}}$  和 pH 变化

的三维曲面图如图1所示。

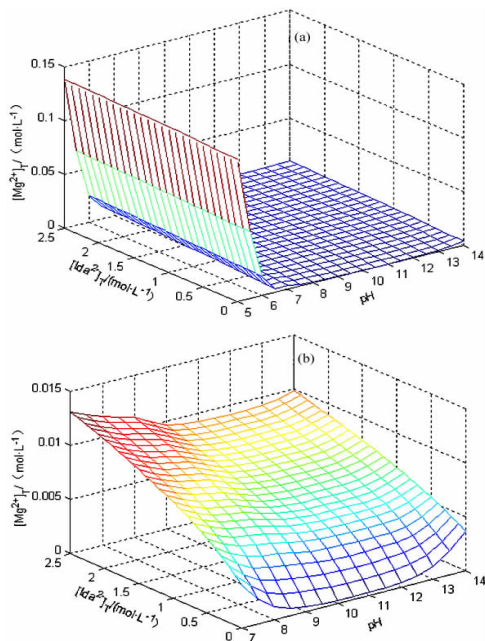


图1 镁离子总浓度 $[Mg^{2+}]_T$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH的变化关系图

Fig. 1 Relationship diagram of the total magnesium ion concentration  $[Mg^{2+}]_T$  with  $[Ida^{2-}]_T$  and pH

图1(a)和图1(b)分别列出了pH值在不同范围内 $[Mg^{2+}]_T$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH变化的曲面关系。由图1(a)可知,当pH为5~7时, $[Mg^{2+}]_T$ 随着pH的升高急剧减小,这是因为pH升高,溶液中的H<sup>+</sup>浓度减小,酸性减弱,导致碳酸镁的溶出受到限制。在酸性条件下,当pH值一定时, $[Ida^{2-}]_T$ 对碳酸镁的溶出几乎没有影响。随着pH的进一步升高,当pH为7~14(达到碱性条件)时, $[Mg^{2+}]_T$ 浓度非常低。由图1(b)可知,pH升高, $[Mg^{2+}]_T$ 进一步降低,在pH>13时, $[Mg^{2+}]_T$ 的值有所上升,这是因为OH<sup>-</sup>参与对Mg<sup>2+</sup>的配位而引起的。整体上, $[Mg^{2+}]_T < 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (360 mg · L<sup>-1</sup>),说明碳酸镁在碱性亚氨基二乙酸盐体系中溶解量非常小。同时,在碱性条件下,当pH值一定时,随着 $[Ida^{2-}]_T$ 的增加,碳酸镁的溶出率有一定程度的提高,表明Ida<sup>2-</sup>对Mg<sup>2+</sup>的配合作用对MgCO<sub>3</sub>的溶出有一定的影响,但是曲线变化比较平缓,说明其配合作用微弱。

## 2.2 游离镁离子浓度 $[Mg^{2+}]$ 的变化

游离镁离子浓度 $[Mg^{2+}]$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH变化的三维曲面图如图2所示。

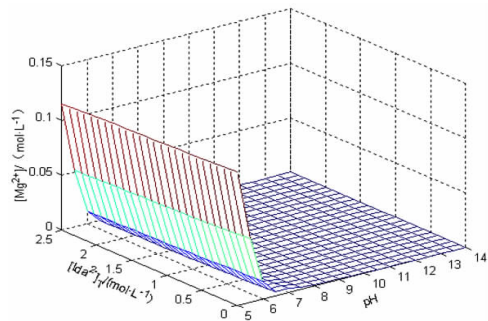


图2 游离镁离子浓度 $[Mg^{2+}]$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH的变化关系图

Fig. 2 Relationship diagram of the free magnesium ion concentration  $[Mg^{2+}]$  with  $[Ida^{2-}]_T$  and pH

由图2可知,当pH为5~7时, $[Mg^{2+}]$ 随pH升高急剧减小,当pH为7~14时, $[Mg^{2+}]$ 非常低。在整个体系中, $[Mg^{2+}]$ 的变化趋势与 $[Mg^{2+}]_T$ 基本一致;在pH为5~7时, $[Mg^{2+}]$ 仅略低于 $[Mg^{2+}]_T$ ,此时在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,镁主要以游离Mg<sup>2+</sup>形式存在,说明在酸性条件下,碳酸镁主要是由于H<sup>+</sup>的作用被溶解,随pH值降低,游离镁离子浓度急剧降低。在碱性条件下,由式(5)、(6)、(11)和(12)可知,由于Mg<sup>2+</sup>与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ida<sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>配合作用的影响, $[Mg^{2+}]$ 应存在继续下降趋势,这一趋势因 $[Mg^{2+}]$ 很低而未能很好地体现出来,为证实这一推论,对 $[Mg^{2+}]$ 取对数观察其随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH的变化关系,如图3所示。由图3可知,在碱性条件下,随着pH的升高,lg $[Mg^{2+}]$ 明显存在下降趋势,验证了上述推论。

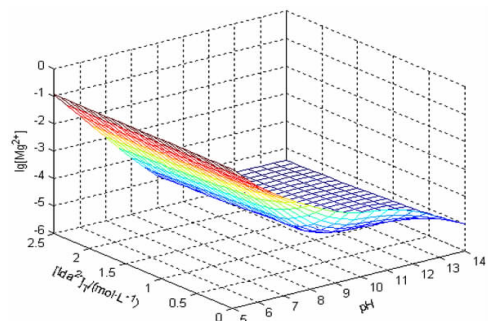


图3  $\lg[Mg^{2+}]$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH的变化关系图

Fig. 3 Relationship diagram of the  $\lg[Mg^{2+}]$  with  $[Ida^{2-}]_T$  and pH

## 2.3 游离亚氨基二乙酸根离子浓度 $[Ida^{2-}]$ 的变化

游离亚氨基二乙酸根离子浓度 $[Ida^{2-}]$ 随 $[Ida^{2-}]_T$ 和pH变化的三维曲面图如图4所示。

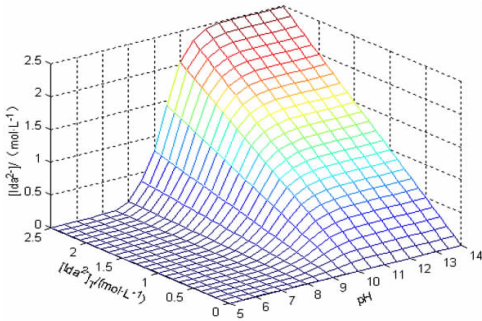


图4 游离亚氨基二乙酸根离子浓度 [Ida<sup>2-</sup>] 随 [Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> 和 pH 的变化关系图

Fig. 4 Relationship diagram of the free iminodiacetic acid radical ion concentration [Ida<sup>2-</sup>] with [Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> and pH

由图4可知,当pH为5~7时,[Ida<sup>2-</sup>]几乎为零,这是因为在酸性条件下,Ida<sup>2-</sup>存在式(11)所述与Mg<sup>2+</sup>的配合作用和式(16)所述与H<sup>+</sup>的加质子作用,主要以Mg(Ida)和Hy(Ida)<sup>-2</sup>的形式存在,极少有游离态。当pH为7~14时,若[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>一定,[Ida<sup>2-</sup>]随pH的升高而逐渐升高,这是由于在碱性体系中,H<sup>+</sup>浓度降低,Ida<sup>2-</sup>与H<sup>+</sup>的加质子作用减弱,大量的游离Ida<sup>2-</sup>被释放出来,但是当pH上升至11时,[Ida<sup>2-</sup>]不再变化,说明加质子作用基本消失;当pH为7~14时,若pH一定,[Ida<sup>2-</sup>]随[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>的增加而不断升高,但是由于Ida<sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>的配合能力较弱,造成大量的Ida<sup>2-</sup>以游离态存在,尤其是当pH>11时,[Ida<sup>2-</sup>]与[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>几乎相等,说明在强碱性体系中,Ida<sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>的配合能力非常微弱。

### 2.4 游离碳酸根离子浓度[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]的变化

游离碳酸根离子浓度[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]随[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>和pH的变化而变化的三维曲面图如图5所示。

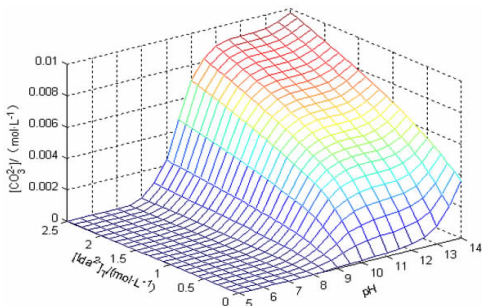


图5 游离碳酸根离子浓度[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] 随[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>和pH的变化关系图

Fig. 5 Relationship diagram of the free carbanion concentration [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] with [Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> and pH

由式(4)、(5)和(6)可知,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与H<sup>+</sup>存在加质子反应,同时CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>均可以与Mg<sup>2+</sup>形成配合物。当pH为5~7时,由于以上反应的存在,游离CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>减少,同时由于K<sub>sp</sub>=[Mg<sup>2+</sup>][CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>],游离CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>趋近于0(当pH为5~7时,[Mg<sup>2+</sup>]值较高,如图2所示)。当pH为7~14时,由于加质子作用逐渐减弱,且少量Mg<sup>2+</sup>与Ida<sup>2-</sup>形成配合物,导致一定量的游离CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>被释放出来,[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]升高,当pH>11时,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>加质子作用基本消失,[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]变化平缓。值得注意的是,当[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>为0~0.5 mol·L<sup>-1</sup>且pH>12.5时,[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]略微有所增加。这是由于体系中[Mg<sup>2+</sup>]含量降低(如图2所示),而[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]受制于K<sub>sp</sub>造成的。

### 2.5 Mg<sup>2+</sup>的物种分布

由热力学平衡方程可知,在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,Mg<sup>2+</sup>的存在形式有游离Mg<sup>2+</sup>、Mg(Ida)、Mg(OH)<sup>+</sup>、MgCO<sub>3(aq)</sub>和Mg(HCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>5种。以各物种中[Mg<sup>2+</sup>]与[Mg<sup>2+</sup>]<sub>T</sub>之比作图,考察其随[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>(0.1~2.5 mol·L<sup>-1</sup>)和pH(5~14)的变化关系,如图6所示。

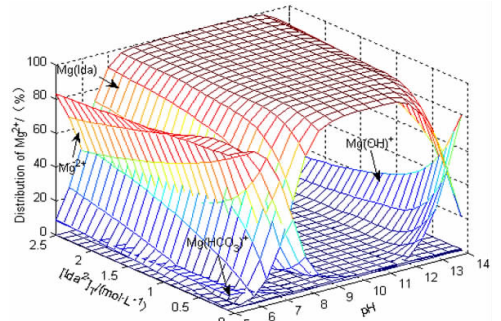


图6 Mg<sup>2+</sup>的物种分布

Fig. 6 Species distribution of Mg<sup>2+</sup>

当pH为5~7时,在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,可以显现的Mg<sup>2+</sup>物种为游离Mg<sup>2+</sup>、Mg(Ida)、Mg(OH)<sup>+</sup>和Mg(HCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>,游离Mg<sup>2+</sup>占优势。随体系pH升高,游离Mg<sup>2+</sup>和Mg(HCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>比例下降,Mg(Ida)比例急剧上升。MgCO<sub>3(aq)</sub>在酸性条件下含量极低,未能显现。这表明酸性条件下,Ida<sup>2-</sup>已经开始与Mg<sup>2+</sup>的配合作用,并且当pH值一定时,随着[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>的增加,Mg(Ida)含量越高。但是,在整个酸性环境下,游离Mg<sup>2+</sup>始终占比较高,说明

Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系 Mg<sup>2+</sup>的溶解主要以酸溶为主,Mg(Ida)配合物并不占优势。

当pH为7~14时,在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,Mg<sup>2+</sup>物种是Mg(Ida)占优势,其他形式的Mg<sup>2+</sup>在碱性条件下含量较低。随着pH值的升高,体系中游离Mg<sup>2+</sup>比例进一步下降,Mg(Ida)比例上升,当pH升至9时,二者分化基本完成。可以得出,此时体系中Mg<sup>2+</sup>的溶出主要以Mg<sup>2+</sup>和Ida<sup>2-</sup>的配合作用为主。但是,由于其配合作用相对较弱,导致体系中镁的溶出总量并不高。尤其是在强碱性条件下,OH<sup>-</sup>开始介入Mg<sup>2+</sup>的配位,物种Mg(OH)<sup>+</sup>明显显现,占比急剧增大,同时Mg(Ida)占比有所下降。此时,体系中镁的溶出实际上为Ida<sup>2-</sup>与OH<sup>-</sup>对Mg<sup>2+</sup>协同配位作用的结果<sup>[2]</sup>,而该协同作用,会导致体系中镁离子总浓度上升(图1(b)),游离Mg<sup>2+</sup>浓度进一步降低,受MgCO<sub>3</sub>的溶度积制约,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>必然相应地会进一步增大,该结论与2.2和2.4的分析结果一致。

## 2.6 Ida<sup>2-</sup>的物种分布

由热力学平衡方程可知,在Mg<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中,Ida<sup>2-</sup>的存在形式有游离Ida<sup>2-</sup>、Mg(Ida)、HIda<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>Ida和H<sub>3</sub>Ida<sup>+</sup>。以各物种中[Ida<sup>2-</sup>]与[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>之比作图,考察其随[Ida<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>(0.1~2.5 mol·L<sup>-1</sup>)和pH(5~14)的变化关系,如图7所示。

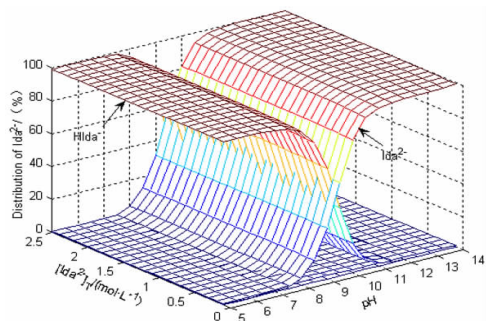


图7 Ida<sup>2-</sup>的物种分布

Fig. 7 Species distribution of Ida<sup>2-</sup>

如图7所示,在该体系条件范围内,H<sub>2</sub>Ida和H<sub>3</sub>Ida<sup>+</sup>物种并未显现,可见H<sup>+</sup>浓度较低时,难以形成Ida<sup>2-</sup>的二级和三级加质子产物,图中能够显现的物种仅为Ida<sup>2-</sup>和HIda<sup>-</sup>。由图可知,在酸性条件下体系中Ida<sup>2-</sup>的主要存在形式为HIda<sup>-</sup>,随着pH值

的升高,加质子作用逐渐减弱,HIda<sup>-</sup>含量逐渐减少,游离Ida<sup>2-</sup>增加。在pH=11左右时,加质子作用基本结束,游离Ida<sup>2-</sup>增加至最高点。该结果与2.3中分析结果一致。图中,Ida<sup>2-</sup>和HIda<sup>-</sup>两物种占比超过97%,且未显现出有Mg(Ida)物种。由此说明,由于Ida<sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>配合能力较弱,在所研究范围内,用于参与对Mg<sup>2+</sup>配合的Ida<sup>2-</sup>是极少的。根据计算结果,Mg(Ida)占比小于2.5%。

## 3 结论

在研究范围内,MgCO<sub>3</sub>在酸性和碱性Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系中表现出不同的行为。在酸性体系中,MgCO<sub>3</sub>大量溶出,其本质上是酸溶,配合作用比较微弱;在碱性体系中,MgCO<sub>3</sub>的溶解以Ida<sup>2-</sup>与Mg<sup>2+</sup>的配合作用为主,但是其配合能力较弱,镁离子总浓度[Mg<sup>2+</sup>]<sub>T</sub><360 mg·L<sup>-1</sup>,MgCO<sub>3</sub>是不可能被大量溶出的。该研究结果为亚氨基二乙酸盐法对镁的选择性溶解提供了参考依据。

## 参考文献:

- [1] 张训鹏. 冶金工程概论[M]. 长沙:中南大学出版社,2009:3.
- [2] 窦爱春,刘珂,杨天足,等. Ca<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ida<sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O体系热力学分析[J]. 湿法冶金,2017,36(6):515-520.
- [3] 王鹏程,陈志勇,曹志明,等. 氧化铜矿石的选矿技术现状与展望[J]. 金属矿山,2016(5):106-112.
- [4] 王涵,文书明,李尧,等. 氧化铅矿浮选研究现状[J]. 矿产保护和利用,2018(1):133-139.
- [5] Turan M D, Boyrazlı M, Altundogan H S. Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl[J]. Journal of central south university, 2018, 25:21-28.
- [6] 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.
- [7] 吴爱详,胡凯明,王贻明,等. 含碳酸盐脉石氧化铜矿的酸浸动力学[J]. 工程科学报,2016,38(6):760-766.
- [8] 郭小东,魏昶,李兴彬,等. 次氧化锌酸性浸出液中萃取分离镉的工艺[J]. 中国有色金属学报,2017,27(12):2590-2597.
- [9] XIAN P F, ZHOU S F, WANG M Y, et al. Extraction of molybdenum and nickel from roasted Ni-Mo ore by hydrochloric acid leaching, sulphation roasting and water leaching[J]. Journal of central south university, 2017, 27:220-226.
- [10] 田国才,胡均贤,字富庭. 氧化剂在黄铜矿氧化浸出中应用的研究进展[J]. 过程工程学报,2017,17(4):664-

676.

[11] 胡佛明. 稀土矿泥中稀土的酸浸及其浸出动力学研究 [D]. 昆明:昆明理工大学,2017.

[12] 胡凯建. 复杂氧化铜矿碱性浸矿菌种的选育及浸出规律研究 [D]. 北京:北京科技大学,2017.

[13] 赵峰,杨玮娇,杨卜. 铅锡铋冶炼浮渣碱性浸出-结晶法制备锡酸钠[J]. 有色金属工程,2017,7(4):46-48.

[14] 张旭,刘志宏,李玉虎,等. 苛性碱溶液氧压浸出高磷铋烟尘[J]. 中南大学学报,2014,45(5):1390-1396.

[15] 郑飞龙,张承龙,王景伟,等. 碱性氧化浸出废弃手机线路板中的锡、铅[J]. 金属矿山,2017,(488):167-170.

[16] MU W N, LU X Y, CUI F H, et al. Transformation and leaching kinetics of silicon from low-grade nickel laterite ore by pre-roasting and alkaline leaching process [J]. Journal of central south university, 2018, 28: 169-176.

[17] 刘志雄. 氨性溶液中含铜矿物浸出动力学及氧化铜-锌矿浸出工艺研究 [D]. 长沙:中南大学,2012.

[18] 林文军. 氨浸法综合回收挥发窑氧化锌的试验研究[J]. 湖南有色金属,2018,34(1):29-32.

[19] 窦爱春. 碱性亚氨基二乙酸盐体系处理低品位氧化锌矿的基础理论及工艺研究 [D]. 长沙:中南大学,2012.

[20] 窦爱春,王硕,杨天足,等.  $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{Glu}^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系热力学分析 [J]. 有色金属(冶炼部分),2017(6):

1-6.

[21] 杨天足,刘珍珍,任晋,等.  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{Glu}^{2-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系热力学平衡分析 [J]. 过程工程学报,2009,9(4):745-749.

[22] 杨天足,任晋,刘伟锋,等.  $\text{Zn}(\text{II}) - \text{Glu}^{2-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系热力学平衡分析 [J]. 中国有色金属学报,2009,19(6):1155-1161.

[23] 任晋. 碱性谷氨酸钠体系处理低品位氧化锌矿的基础理论和工艺 [D]. 长沙:中南大学,2010.

[24] 郑典慧,陈定奔,黄凌.  $\text{Cu}(\text{II})$  与亚氨基二乙酸配合物的合成、晶体结构 [J]. 科学技术与工程,2007,7(12):2940-2942.

[25] 熊云,姚胜来,梅伏生,等. 配合物二(N-质子化亚氨基)二乙酸锰(II)的晶体结构 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2000,34(4):418-420.

[26] DEAN J A. Lange's Handbook of Chemistry: 15th Ed [M]. WEI Junfa. Beijing: Science press, 2003.

[27] 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.

[28] Martell A E, Smith R M. Critical stability constants (volume 4: Inorganic Ligands) [M]. New York and London: Plenum press, 1974: 1, 37-38.

引用格式:苏明如,窦爱春,刘帅,等.  $\text{Mg}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{Ida}^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  体系热力学平衡分析 [J]. 矿产保护与利用,2018(6):24-30.

SU Mingru, DOU Aichun, LIU Shuai, et al. Thermodynamic equilibrium analysis on  $\text{Mg}^{2+} - \text{CO}_3^{2-} - \text{Ida}^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  system [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):24-30.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

(上接第 23 页)

参考文献:

[1] 国土资源部,国家发展和改革委员会,工业和信息化部,等. 国土资发[2016]195号-关于印发《矿产资源开发利用水平调查评估制度工作方案》的通知 [EB/OL]. (2016-12-28) [2018-01-03]. [http://www.mlr.gov.cn/zw/gk/zytz/201701/t20170103\\_1425862.htm](http://www.mlr.gov.cn/zw/gk/zytz/201701/t20170103_1425862.htm).

[2] 冯安生,郭敏,吕振福. 全国重要矿产资源“三率”调查评价方法与程序 [J]. 矿产保护与利用,2016(5):1-4.

[3] 国土资源部. 矿产资源综合利用技术指标及其计算方法: DZ/T 0275—2015 [S]. 北京:地质出版社,2015.

[4] 中国国土资源经济研究院. 矿产资源开发利用水平调查评

估试点工作技术培训资料 [R]. 郑州,2017.

[5] 中国非金属矿工业协会. 中国非金属矿工业发展与展望 [C]. 长沙:2017 中国非金属矿工业论坛与展示博览会,2017:5-19.

[6] 余丽秀,孙亚光,赵留喜. 高附加值膨润土深加工及应用研究 [J]. 中国矿业,2010,19(10):97-100.

[7] 余丽秀,冯安生,张红新. 某钙基膨润土制备高粘度有机膨润土工艺研究 [J]. 非金属矿,2009,32(1):56-58.

[8] 国土资源部. 高岭土、膨润土、耐火黏土矿产地质勘查规范: DZ/T 0206—2002 [S]. 北京:地质出版社,2003.

引用格式:余丽秀,邵晨,朱进,等. 膨润土开发利用水平评估影响因素探讨 [J]. 矿产保护与利用,2018(6):20-23,30.

YU Lixiu, SHAO Chen, ZHU Jin, et al. Discussion on the influence factors of the development and utilization level of bentonite [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):20-23,30.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)