

文章编号: 1673-0062(2010)01-0083-04

Zn(II) - NaOH - H₂O 体系中锌溶解平衡模型的构建

刘清^{1,2}, 赵由才², 招国栋³, 袁华山¹

(1. 南华大学 城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092;
3. 南华大学 核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 本文利用电算指数法及平衡法对 Zn(II) - NaOH - H₂O 体系热力学进行了深入研究, 揭示了在氢氧化钠浓度在 0~300 g/L 范围内, 锌的分布形式及溶解规律, 构建了锌在氢氧化钠溶液中的溶解平衡模型, 并对热力学计算结果进行实验验证和差异分析. 结果表明: 锌溶解平衡浓度计算值与实验值的相对偏差的绝对平均值为 0.1298%, 这说明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) - NaOH - H₂O 体系; 锌溶解平衡

中图分类号: O642.4 TF813 **文献标识码:** A

Thermodynamics Model of Zinc Equilibrium in System of Zn(II) - NaOH - H₂O

LIU Qing^{1,2}, ZHAO You-cai², ZHAO Guo-dong³, YUAN Hua-shan¹

(1 School of Urban Construction, University of South China, Hengyang Hunan 421001, China; 2 The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3 School of Nuclear Resource and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang Hunan 421001, China)

Abstract According to the principles of simultaneous equilibrium and electronic charge neutrality, the thermodynamics of Zn(II) - NaOH - H₂O system was studied in this paper. Varying the concentration of sodium hydroxide respectively, in range of 0~300 g/L, the distribution law of all zinc species and the mathematical model of equilibrium concentration of zinc in the system were obtained. The relative errors between theoretic calculation and the experimental values of total concentration of zinc were analyzed. The results show the absolute average error between the experimental values and the theoretically calculated values is 0.1298%. The mathematical model and the thermodynamic data are believable.

Key words thermodynamics; Zn(II) - NaOH - H₂O; zinc equilibrium

收稿日期: 2009-12-07

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目 (09C865, 07C648); 南华大学博士科研启动基金资助项目 (2007XQD37)

作者简介: 刘清 (1979-), 女, 湖南衡阳人, 南华大学城市建设学院讲师, 博士. 主要研究方向: 固体废物处理与资源化.

硫化锌矿资源的逐步枯竭,人们对锌需求的不断增长及贫杂氧化锌矿和含锌废料对环境的严重危害,使对低品位氧化锌矿及锌灰、锌粉尘等含锌废料的合理开发和综合利用迫在眉睫,对这些锌资源的开发利用将对锌金属行业持续稳步发展和冶金行业环境保护起到非常重要的作用^[1-2]. 氢氧化钠法炼锌在碱性体系中进行,由于其自身的优越性近年来倍受关注,因此深入开展氢氧化钠法处理低品位氧化锌矿及含锌废料的理论研究,对推动湿法炼锌技术的进步具有深远的意义^[3-4].

针对锌冶金的热力学研究主要集中在传统的酸法炼锌的 $Zn(II) - H_2O$ 和氨法炼锌的 $Zn(II) - NH_3 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$, $Zn(II) - NH_3 - (NH_4)_2Cl - H_2O$ 和 $Zn(II) - NH_3 - Cl - CO_3^{2-} - H_2O$ 等体系的研究,分别得到了锌在酸性溶液中和在氨-硫酸氨、氨-氯化氨等溶液中的溶解

规律和存在形式,指导了酸法炼锌和氨法炼锌的浸取和净化过程^[5-6]. 氢氧化钠法炼锌作为一种新的处理氧化锌矿及氧化锌废料的工艺,其热力学系统还未得到研究.

本文对 $Zn(II) - NaOH - H_2O$ 体系热力学进行了深入研究,揭示了锌在强碱性溶液中的分布形式及溶解规律,构建了锌在氢氧化钠溶液中的溶解平衡模型,并进行实验验证,为氢氧化钠法炼锌提供了重要的理论指导.

1 热力学数据

$Zn(II) - NaOH - H_2O$ 及 $Zn(II) - H_2O$ 体系中存在的物种有 $ZnOH^+$ 、 ZnO_2^{2-} 、 $Zn(OH)_{2(aq)}$ 、 $Zn(OH)_3^-$ 、 H^+ 、 $Zn(OH)_4^{2-}$ 、 OH^- 、 $HZnO_2^-$ 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 $Na(OH)_{2(aq)}$ 共 11 种,其标准生成吉布斯自由能^[7]如表 1 所列.

表 1 相关物种的标准自由能 ($T = 298 K$)

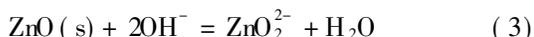
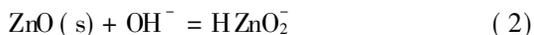
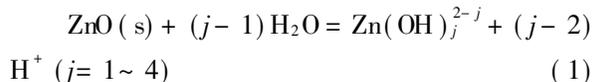
Table 1 Gibbs free energy of related species at 298K

				kJ/mol	
				kJ/mol	
物种	$\Delta_f G_m^0$	物种	$\Delta_f G_m^0$	物种	$\Delta_f G_m^0$
ZnO(s)	-323.131	Zn(OH) _{2(aq)}	-537.398	ZnOH ⁺	-330.540
HZnO ₂ ⁻	-465.780	H ₂ O	-238.098	Zn(OH) ₃ ⁻	-702.912
ZnO ₂ ²⁻	-390.729	Zn ²⁺	-147.773	Zn(OH) ₄ ²⁻	-868.031
OH ⁻	-157.899	Na(OH) _{2(aq)}	-378.530	Na ⁺	-261.890

2 Zn(II) - NaOH - H₂O 体系热力学分析及模型建立

2.1 Zn(II) - H₂O 体系中锌的形态分析

在 $Zn(II) - H_2O$ 体系中存在四种锌氢氧根配合离子、 H^+ 、 OH^- 、 ZnO_2^{2-} 、 $HZnO_2^-$ 、 Zn^{2+} 共 9 种物种. 根据同时平衡原理, 体系中只要存在 $ZnO(s)$, 则每种锌的配合离子或物种分别与之平衡:

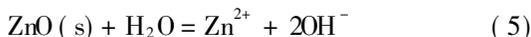


按照电算-指数方程, $Zn(II) - H_2O$ 体系中, 离子或配合物的摩尔浓度可用下列通式表示:

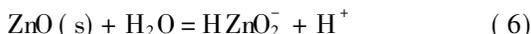
$$[R] = \exp(A + B \text{pH}) \quad (4)$$

式中 $[R]$ 代表各种物种的浓度, A 等于 $\ln K$, K 为反应式的平衡常数, B 为配合物得失质子数与 $\ln 10$ 的乘积.

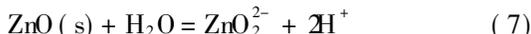
由此在 $Zn(II) - H_2O$ 体系中, 存在下列的平衡及各物种浓度的表达式:



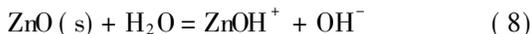
$$[Zn^{2+}] = \exp[25.324 - 4.606 \text{pH}]$$



$$[HZnO_2^-] = \exp(-38.525 + 2.303 \text{pH})$$



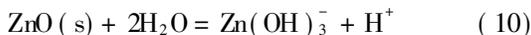
$$[ZnO_2^{2-}] = \exp(-68.819 + 4.606 \text{pH})$$



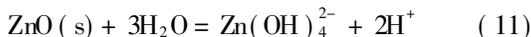
$$[ZnOH^+] = \exp(2.990 - 2.303 \text{pH})$$



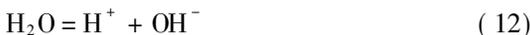
$$[Zn(OH)_2(aq)] = \exp(-9.619)$$



$$[Zn(OH)_3^-] = \exp(-38.915 + 2.303 \text{pH})$$



$$[Zn(OH)_4^{2-}] = \exp(-68.371 + 4.606 \text{pH})$$



$$[OH^-] = \exp(-32.370 + 2.303 \text{pH})$$

根据质量守恒定律可建立锌量平衡方程:

$$[Zn]_T = \sum_{j=1}^4 [Zn(OH)_j^{2-j}] + [Zn^{2+}] + [HZnO_2^-] + [ZnO_2^{2-}] \quad (13)$$

式中 [Zn]_T 代表溶液中锌的总摩尔浓度, j 为 OH⁻ 配位体的配位数.

锌在 Zn(II) - H₂O 体系中的各物种类型的分布系数 δ 可表示成如下:

$$\delta_{\text{物种类型}} = \frac{[\text{锌物种类型}]}{[\text{Zn}]_T} \quad (14)$$

式中 δ_{物种类型} 代表溶液中各种锌的物种类型的分布系数, [锌物种类型] 代表各种锌物种类型的浓度.

联立式 (13) 和式 (14), 并确定 pH 值即可计算得到锌的各物种类型的分布系数 δ 与 pH 值的关系, 即 Zn(II) - H₂O 体系中的锌物种类型的分布曲线, 见图 1 图 1 表明:

1) 当 pH ≤ 6 时, 锌几乎全部以 Zn²⁺ 形式存在

(分布系数 ≥ 99.9%), Zn(II) - H₂O 体系中主要发生方程式 (5) 的反应.

2) 当 6 < pH < 9 时, 尤其在 pH = 7~8 之间, Zn²⁺ 剧烈水解, 生成 Zn(OH)₂(s) 沉淀, 锌的溶解度急剧下降. 溶液中微量的锌以 Zn(OH)_{2(aq)} 形式存在.

3) 9 ≤ pH ≤ 11 时, 溶液中的锌主要以 Zn(OH)_{2(aq)} 形式存在.

4) 当 11 < pH ≤ 13 时, 锌以 Zn(OH)₃⁻、HZnO₂⁻、Zn(OH)₄²⁻、ZnO₂²⁻ 和 Zn(OH)_{2(aq)} 这 4 种形态存在. 随着 pH 的增加, 存在于溶液中的 Zn(OH)_{2(aq)} 逐渐转化成 HZnO 和 Zn(OH)₃⁻. pH = 12 时, Zn(OH)₄²⁻ 和 ZnO₂²⁻ 开始出现并逐渐增加.

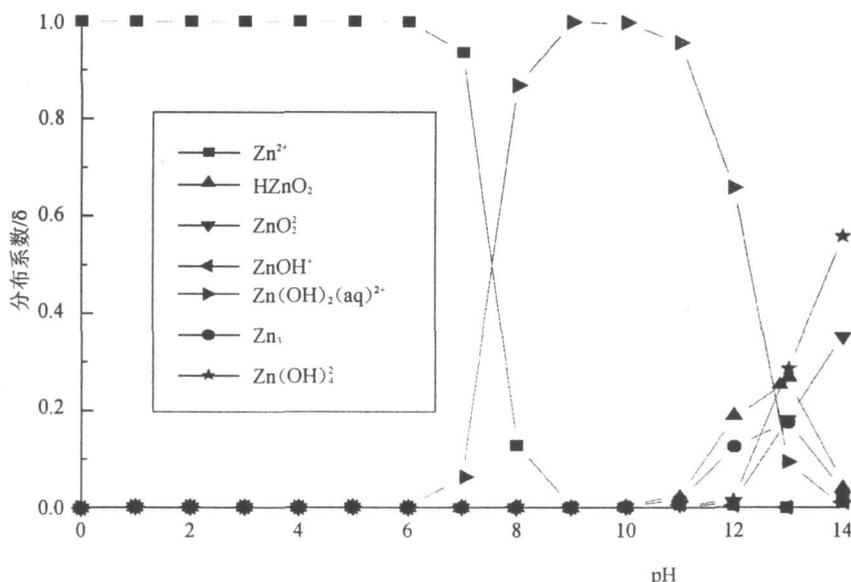


图 1 Zn(II) - H₂O 体系锌的分布曲线

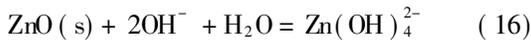
Fig 1 The curve distribution of zinc in the system of Zn(II) - H₂O

5) 13 < pH ≤ 14 时, 体系中锌的主要形态为 Zn(OH)₄²⁻ 和 ZnO₂²⁻. 原有的 Zn(OH)_{2(aq)}、Zn(OH)₃⁻、HZnO₂⁻ 也转变成了上述两种锌的形态.

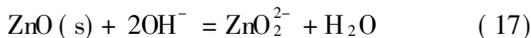
2.2 Zn(II) - NaOH - H₂O 体系中锌的溶解平衡模型的建立

由前面对 Zn(II) - H₂O 体系中锌的形态分析的结论可知: 在碱性环境中, 锌是以 Zn(OH)₄²⁻ 和 ZnO₂²⁻ 形式存在的, 因此在 Zn(II) - NaOH - H₂O 体系存在着 H⁺、Na⁺、Zn(OH)₄²⁻、ZnO₂²⁻、OH⁻ 这五种离子. NaOH 为强电解质且 Na⁺ 不与体系中其他离子反应, 所以在下列的计算中忽略 Na⁺ 对整个体系的影响. 根据同时平衡原理, 体系中只要存在 ZnO(s), 则每种锌配合离子或物种分

别与之平衡.



$$[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 0.02652[\text{OH}^-]^2$$



$$[\text{ZnO}_2^{2-}] = 0.01695[\text{OH}^-]^2$$

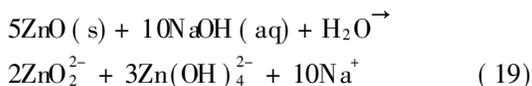
则体系中锌的总摩尔浓度, 即锌在 NaOH 溶液中的溶解平衡模型为:

$$\begin{aligned} [\text{Zn}]_T &= [\text{ZnO}_2^{2-}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \\ &= 0.04347[\text{OH}^-]^2 \end{aligned} \quad (18)$$

根据上式的模型绘制了不同浓度氢氧化钠溶液中锌的溶解曲线, 见图 2

强碱性溶液中锌的存在形式为 ZnO₂²⁻、Zn(OH)₄²⁻, 且前者占 38.9%, 后者占 61.0%.

在浸取反应中,氧化锌和 NaOH 反应的物质的量之比在 1:2 左右,由此可以推断碱浸取氧化锌的化学反应式为:



3 实验验证

在配制好的相应浓度的 NaOH 水溶液中不断加入分析纯 ZnO 和与其反应所需要的分析纯 NaOH,保持溶液中的游离碱浓度基本不变,搅拌直到 ZnO 不能溶解,取上清液分析溶液中游离碱浓度和锌浓度.理论值和实验值的对比见表 2 和图 2

从表 2 和图 2 可以看出,在不同 NaOH 溶液中,锌的平衡浓度计算值和实验值相对偏差的绝对平均值为 0.1298%,这说明碱浓度在 300 g/L 的范围内(氢氧化钠法炼锌工艺中碱浓度在 300 g/L 以内,因此实验值只验证到 300 g/L),热力学

模型是正确的.随着 NaOH 浓度的增加,锌的平衡浓度也不断增加,因此提高碱浓度是有利于锌的浸取的.

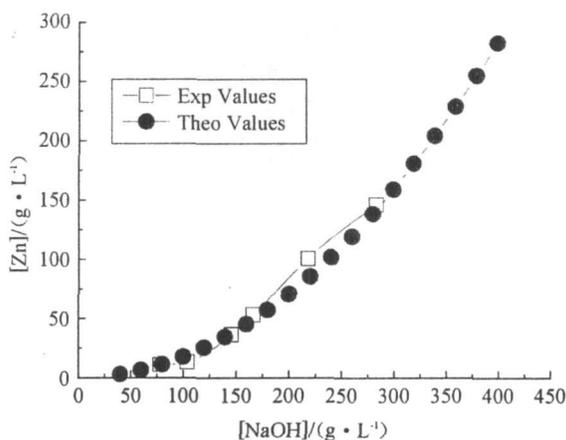


图 2 NaOH 溶液中锌的溶解模型及其实验验证

Fig 2 The mathematical model of dissolution curve of zinc in NaOH solution and its experimental verification

表 2 锌在不同 NaOH 浓度溶液中平衡浓度的计算值和实验值的比较

Table 2 Experimental and calculated values of equilibrium concentration of Zn under different concentration of NaOH

NaOH 浓度 / (g · L ⁻¹)	77.86	103.73	145.72	166.46	217.96	283.13
锌平衡浓度 计算值	10.71	19.00	37.50	48.93	83.90	141.68
/(g · L ⁻¹) 实验值	10.99	13.16	36.31	53.21	100.54	146.17
相对偏差 (%)	-0.02548	0.4438	0.03277	-0.08044	-0.16551	-0.03072
相对偏差的绝对平均值 (%)	0.1298					

碱法炼锌工艺锌的浓度一般为 6~50 g/L,因此整个工艺的游离碱浓度应该保持在 60 g/L 以上,在浸取过程中碱浓度应该保持在 170 g/L 以上.因此需要对浸取段进行中控,在浸取进行到 1 小时左右,取浸取液分析碱浓度,如碱浓度未达到 170 g/L,则要补加碱.

4 结论

1) 根据电算指数法构建了 Zn(II) - H₂O 体系热力学模型,得到在不同 pH 条件下,锌的存在形式及变化过程.在强碱性溶液中,锌是以 Zn(OH)₄²⁻ 和 ZnO₂²⁻ 两种形式存在的.

2) 构建了 Zn(II) - NaOH - H₂O 体系的热力学模型,得到锌在强碱性溶液中的溶解平衡模型:

$$[\text{Zn}]_{\text{T}} = 0.04347[\text{OH}^-]^2$$

$$(c(\text{NaOH}) \leq 300 \text{ g/L})$$

3) 理论计算结果与实验数据符合较好,锌的平衡浓度的相对偏差的绝对平均值为 0.1298%,证明热力学模型是正确的.

4) 氢氧化钠法炼锌各工艺的游离碱浓度应该保持在 60 g/L 以上,而浸取过程中碱浓度应该始终保持在 170 g/L 以上.

参考文献:

- [1] 陈喜峰,彭润民.中国铅锌矿资源形势及可持续发展对策[J].有色金属,2008,60(3):129-132
- [2] 马茁卉.我国铅锌资源现状及发展政策建议[J].西部资源,2008,34(2):21-25
- [3] Youcai Zhao, Stanforth R. Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn - Pb ores [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(2): 237-249
- [4] 刘三军,欧乐明,冯其明,等.低品位氧化锌矿石的碱法浸出[J].湿法冶金,2005,24(1):23-25
- [5] 杨声海. Zn(II) - NH₃ - NH₄Cl - H₂O 体系制高纯锌理论及应用[D].长沙:中南大学,2004
- [6] 王瑞祥,唐谟堂,杨建广,等. Zn(II) - NH₃ - Cl⁻ - CO₃²⁻ - H₂O 体系中 Zn(II) 配合平衡[J].中国有色金属学报,2008,18(1):192-198
- [7] DEAN A J Langes handbook of chemistry[M]. 14th ed. New York: Plenum Press, 2001