

# Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系热力学平衡分析

杨天足, 刘珍珍, 任晋, 窦爱春, 刘伟, 刘伟锋, 张杜超

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:**以 L-谷氨酸一钠作为浸出剂浸出低品位氧化铜矿的常见铜形态—碱式碳酸铜, 根据配位化学理论, 研究了 Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系中 Cu(II)的配合平衡热力学, 并绘制了 L-谷氨酸一钠浓度 0~3 mol/L 和 pH 5~14 内的热力学平衡图, 研究了 L-谷氨酸一钠浓度、pH 和游离 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度对 L-谷氨酸一钠浸出碱式碳酸铜的影响, 并对热力学计算结果进行了实验验证. 结果表明, 铜离子浓度理论计算值与实验值相对误差的绝对平均值为 5.32%, 所选数据的准确性较好, 同时也说明用谷氨酸一钠浸出低品位氧化铜矿是可行的.

**关键词:** L-谷氨酸一钠; 碱式碳酸铜; 浸出; 热力学

**中图分类号:** TF811      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)04-0745-05

## 1 前言

随着国内外铜矿资源的开发利用, 高品位易处理的铜矿资源日益枯竭, 低品位高碱性脉石型氧化铜矿资源的利用变得越来越重要<sup>[1]</sup>. 处理氧化铜矿的常规湿法冶金方法分为硫酸浸出法和氨浸出法. 硫酸浸出法<sup>[2,3]</sup>只适用于简单氧化物金属铜矿, 且要求铜矿含碱性脉石成分如钙、镁及杂质元素铁较低, 因此其应用范围较窄. 氨浸出法主要利用铜与氨形成铜氨配离子浸出低品位氧化铜矿, Ju 等<sup>[4]</sup>对 Cu(II)-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 体系进行了热力学研究, 从理论上证明了该体系能浸出铜; 程琼等<sup>[5]</sup>研究了常温常压下纯氨体系浸出氧化铜矿, 得到总铜的浸出率为 47.59%; 方建军等<sup>[6]</sup>将常温常压下氨浸体系应用于工业生产, 存在的问题同样是铜浸出率较低, 并且氨易挥发, 既造成损失, 又引起污染. 由此可见, 在浸出低品位氧化铜矿过程中氨浸出法有其自身的局限性.

L-谷氨酸一钠(L-Monosodium Glutamate, L-MSG)是 L-谷氨酸的钠盐, 是味精的主要成分. L-谷氨酸一钠的学名为 L-氨基戊二酸一钠, 常温下带有 1 分子结晶水, 分子式为 NaC<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N·H<sub>2</sub>O, 它为无色或白色晶体或粉末, 易溶于水<sup>[7]</sup>. 欧承慧等<sup>[8]</sup>用 L-谷氨酸螯合树脂吸附铜离子, 证明 pH>8 时 L-谷氨酸螯合树脂对铜离子的吸附性能较好. 本工作选择 L-谷氨酸一钠作低品位高碱性脉石型氧化铜矿的浸出剂, 利用谷氨酸根与铜离子的配位作用, 达到浸出目的. L-谷氨酸一钠作为一种性质温和、环境友好的有机物, 首次被应用于浸出低品位

高碱性脉石型氧化铜矿. 目前国内外还没有用 L-谷氨酸一钠浸出低品位氧化铜矿的报道.

低品位氧化铜矿中大量存在的氧化铜物相是碱式碳酸铜[CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>]. 本工作综合考虑 Cu(II)与谷氨酸根(Glu<sup>2-</sup>)、OH<sup>-</sup>及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等配位体之间的配合平衡, 采用配位化学原理, 利用已有的配合物稳定常数等热力学数据, 对 Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 碱性配合物冶金体系中 Cu(II)的配合平衡热力学进行了较深入的研究, 并以实验进行验证.

## 2 热力学分析数据及计算模型

### 2.1 体系中存在的物种及化学反应平衡

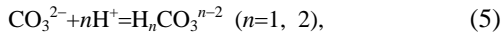
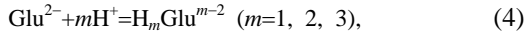
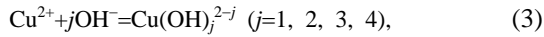
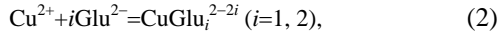
Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系较为复杂, 该体系中存在以下物种: CuGlu<sub>i</sub><sup>2-2i</sup>(i=1, 2), Cu(OH)<sub>j</sub><sup>2-j</sup>(j=1, 2, 3, 4), H<sub>m</sub>Glu<sup>m-2</sup>(m=1, 2, 3), H<sub>n</sub>CO<sub>3</sub><sup>n-2</sup>(n=1, 2), Cu<sup>2+</sup>, Glu<sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, CuCO<sub>3</sub>, Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>.

根据同时平衡原理<sup>[9]</sup>, 该体系存在以下平衡反应:

(1) CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> 的溶解反应; (2) Cu<sup>2+</sup>与配体 Glu<sup>2-</sup>的配位反应; (3) Cu<sup>2+</sup>与配体 OH<sup>-</sup>的配位反应; (4) Cu<sup>2+</sup>与抗衡阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的自配位反应; (5) 其他反应, 如配体 Glu<sup>2-</sup>、抗衡阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的加质子反应及水的离解反应等.

根据配位化学原理<sup>[10]</sup>, 在有外加配体存在的条件下, 计算微溶盐溶解度时, 通常不考虑溶液中金属阳离子与抗衡阴离子的自配位反应. 在本研究体系中, 抗衡阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与 Cu<sup>2+</sup>的配合能力远低于配体 Glu<sup>2-</sup>与 Cu<sup>2+</sup>的配合能力, 故计算过程中忽略了抗衡阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与

$\text{Cu}^{2+}$ 的自配位反应,即第(5)类反应.因此, $\text{Cu(II)-Glu}^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中主要存在以下平衡反应:



## 2.2 体系中物种的热力学数据

$\text{Cu(II)-Glu}^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中各物种的热力学数据如表1所示.

表1 铜配合物及其他物种的反应及平衡常数 ( $T=298\text{ K}$ )

Table 1 Chemical reactions and equilibrium constants of copper complexes at 298 K

Species	Equilibrium constant	Reference
$\text{CuCO}_3-\text{Cu(OH)}_2$	$K_{\text{sp}}=10^{-33.78}$	[11]
$\text{HGlu}^-$	$\beta^{\text{H}}_1=10^{9.54}$	[12]
$\text{H}_2\text{Glu}$	$\beta^{\text{H}}_2=10^{13.67}$	[12]
$\text{H}_3\text{Glu}^+$	$\beta^{\text{H}}_3=10^{15.98}$	[12]
$\text{CuGlu}$	$\beta_1=10^{7.87}$	[12]
$\text{CuGlu}_2^{2-}$	$\beta_2=10^{14.16}$	[12]
$\text{CuCO}_3$	$\beta_{\text{C}1}=10^{6.75}$	[11]
$\text{Cu(OH)}^+$	$\beta^{\text{OH}}_1=10^{7.00}$	[11]
$\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$	$\beta^{\text{OH}}_2=10^{12.8}$	[11]
$\text{Cu(OH)}_3^-$	$\beta^{\text{OH}}_3=10^{14.5}$	[11]
$\text{Cu(OH)}_4^{2-}$	$\beta^{\text{OH}}_4=10^{15.6}$	[11]
$\text{HCO}_3^-$	$\beta_{\text{C}}^{\text{H}}=10^{10.32}$	[11]
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$	$\beta_{\text{C}}^{\text{H}}=10^{16.69}$	[11]
$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	$\beta_{\text{C}2}=10^{9.92}$	[11]

## 2.3 热力学计算模型

在L-谷氨酸一钠溶液浸出碱式碳酸铜过程中,根据质量守恒定律可建立溶液中铜离子的总浓度 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 、谷氨酸根的总浓度 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 和碳酸根的总浓度 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 的平衡方程:

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}=[\text{Cu}^{2+}]+\sum_{i=1}^2(\text{CuGlu}_i^{2-2i})+\sum_{j=1}^4[\text{Cu(OH)}_j^{2-j}], \quad (7)$$

$$[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}=[\text{Glu}^{2-}]+\sum_{i=1}^2i(\text{CuGlu}_i^{2-2i})+[\text{HGlu}^-]+[\text{H}_2\text{Glu}]+[\text{H}_3\text{Glu}^+], \quad (8)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}=[\text{CO}_3^{2-}]+[\text{HCO}_3^-]+[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]. \quad (9)$$

碱式碳酸铜溶解时,进入溶液的铜离子总浓度为 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ ,每溶解出2个 $\text{Cu}^{2+}$ ,必然会溶解出1个 $\text{CO}_3^{2-}$ , $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 有如下关系:

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}=2[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}. \quad (10)$$

$\text{Cu(II)-Glu}^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出过程中,从式(7)~(9)可以看出,当达到溶解液固平衡时,溶液中共有 $[\text{Cu}^{2+}]$ , $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ , $[\text{Glu}^{2-}]$ , $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ , $[\text{CO}_3^{2-}]$ , $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ , $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 八个未知数,其中 $[\text{Cu}^{2+}]$ , $[\text{CO}_3^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的关系由碱式碳酸铜的溶解平衡制约, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$ 的关系见式(10);而溶液中 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 的浓度可通过水的离子积表示.这样,式(7)~(9)中实际上共有pH, $[\text{Cu}^{2+}]$ , $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ , $[\text{Glu}^{2-}]$ , $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 五个未知数.

实验过程中,浸出剂L-谷氨酸一钠溶液的浓度为已知(即 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 已知),并控制一定的pH值.将表1的数据代入式(7)~(9)中,给定 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 和pH值后,使用迭代法计算即可求出 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$  0~3 mol/L和pH 5~14内其他物种的平衡浓度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 谷氨酸浓度和pH对总铜浓度的影响

在 $\text{Cu(II)-Glu}^{2-}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中,溶液中 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 和pH的关系如图1所示.

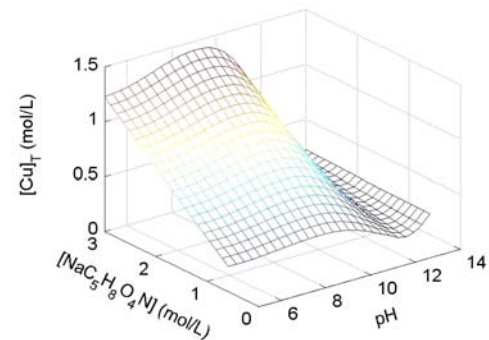


图1  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 与 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 和pH的关系  
Fig.1 Relationship of  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  with  $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$  and pH

由图1可见,当 $5 < \text{pH} < 13$ 时, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 随 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 增加而直线增大.这是因为随L-谷氨酸一钠浓度增加,与 $\text{Cu}^{2+}$ 配合的游离谷氨酸根离子浓度也增大,导致总铜浓度增大.这说明在平衡过程中,适当增加谷氨酸根总浓度有利于提高浸出过程中的总铜浓度.当 $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ 一定时,在 $\text{pH} < 9$ 时, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 随pH的增加而增加,当 $9 < \text{pH} < 13$ 时, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 随pH增加而降低,当 $\text{pH} > 13$ 时, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 随pH增加而缓慢增加.这是因为,当 $5 < \text{pH} < 9$ 时,随着pH增大,谷氨酸根的加质子反应[式(4)]逐渐减弱,与铜离子配位的游离 $\text{Glu}^{2-}$ 浓度增大<sup>[13]</sup>,因此总铜浓度呈增加趋势;当 $\text{pH} > 9$ 时,溶液中的游离 $[\text{OH}^-]$ 增大,碱式碳酸铜的溶解反应[式(1)]向逆反应方向进行,从而导致总铜浓度减小;当 $\text{pH} > 13$ 时,与 $\text{Cu}^{2+}$ 的发生配位反应的 $[\text{OH}^-]$ 增大,因此 $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$ 随pH升高而增大.

### 3.2 pH=9 时体系中各铜物种的分布

pH=9 时, 在 [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub>=0~3 mol/L 的范围内, 当碱式碳酸铜达到溶解平衡时, 溶液中存在 Cu<sup>2+</sup>, CuGlu, CuGlu<sub>2</sub><sup>2-</sup>, Cu(OH)<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2(aq)</sub>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 七种含铜物种. 图 2 为各含铜物种浓度 [R] 在不同 [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> 下的变化. 由图可见, Cu<sup>2+</sup>, Cu(OH)<sup>+</sup>, Cu(OH)<sub>2(aq)</sub>, Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 CuGlu 的浓度与 CuGlu<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的浓度相比均很小, 溶解平衡时铜主要以 CuGlu<sub>2</sub><sup>2-</sup> 配合物离子

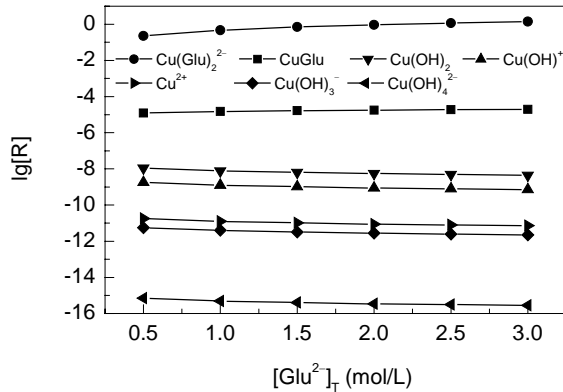


图 2 pH=9 时溶液中各铜物种浓度分布图  
Fig.2 Concentrations of cupric complex ions at pH=9

形式存在.

### 3.3 体系中谷氨酸浓度和 pH 对碳酸根各种配离子浓度的影响

碱式碳酸铜在含谷氨酸根离子的溶液中达到溶解平衡时, 存在 [Cu<sup>2+</sup>]<sub>T</sub>=2[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]<sub>T</sub> [式(10)]. 因此, 平衡体系中 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等的浓度也将随 [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> 和 pH 的变化而变化, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 和 [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] 随 [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> 和 pH 的变化情况如图 3 所示.

由图 3(a)可以看出, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 总的变化趋势是随 pH 增大而降低. pH 较低时, 游离碳酸根离子浓度先随 L-谷氨酸一钠浓度增加而快速降低, 当 pH>8 时, [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 趋近 0. 由图 3(b)可看出, 在 pH<8.5 时, [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 随 pH 增加而增加, pH>8.5 时, [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 随 pH 增加而降低, pH>11 时, [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 接近 0. 这是因为, 随着 [H<sup>+</sup>] 降低, 碳酸根的第二级加质子反应 [式(5)] 向左进行, 这同时解释了 [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] 随 pH 升高而降低及 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 随 pH 升高而升高. 当 pH>8.5 时, 随着 [OH<sup>-</sup>] 升高, 碳酸根的第一级加质子反应 [式(5)] 向左进行, 因此 [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 随 pH 升高而降低. 综合图 3(a) 和 3(b) 可以看出, 在 pH>11 时, 碳酸完全以游离碳酸根离子的形式存在.

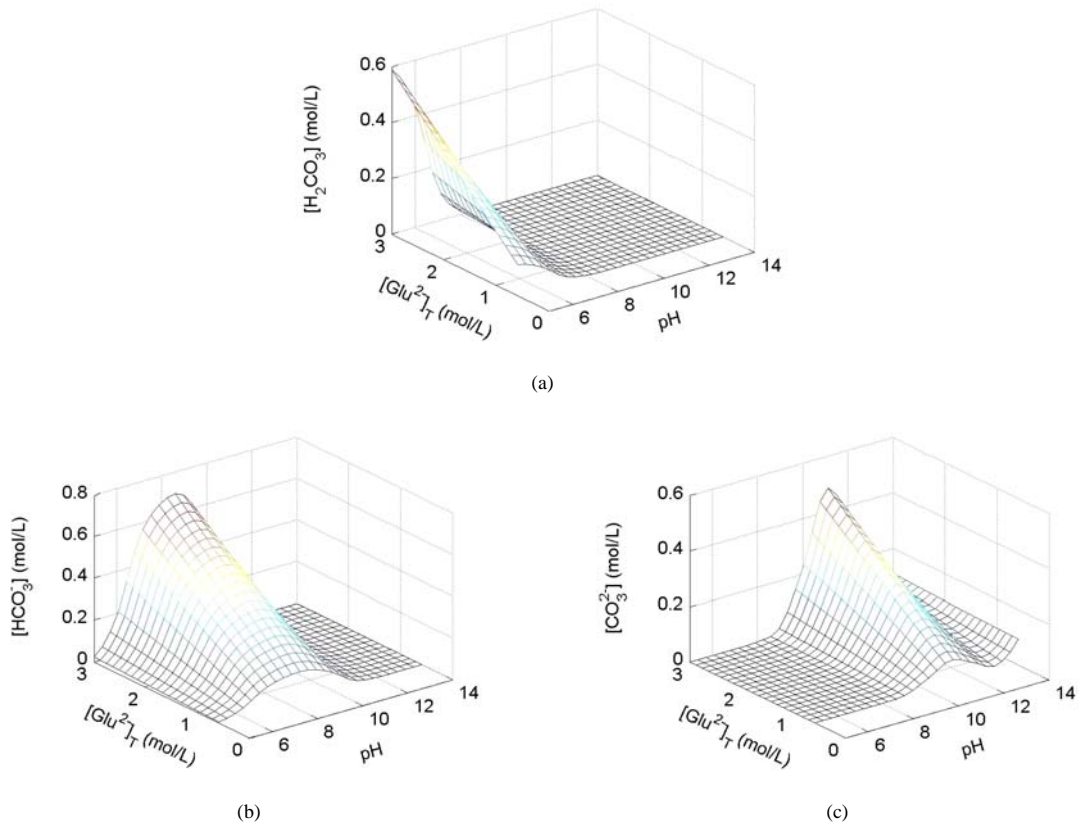


图 3 [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] 与 [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> 和 pH 的关系  
Fig.3 Relationships of [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] and [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] with [Glu<sup>2-</sup>]<sub>T</sub> and pH

由图 3(c)可看出,  $\text{pH}<11$  时,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  随  $\text{pH}$  增加而增加, 当  $11<\text{pH}<13$  时,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  随  $\text{pH}$  增加而降低, 当  $\text{pH}>13$  时,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  随  $\text{pH}$  增加而缓慢增加. 这是因为,  $\text{pH}<11$  时, 随着  $\text{pH}$  升高,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  呈增加趋势; 而当  $\text{pH}>11$  时, 碳酸根全部以游离碳酸根离子形式存在,  $\text{pH}$  增高(即  $[\text{OH}^-]$  增加)使碱式碳酸铜溶解[式(1)]受到抑制, 即反应向左进行, 导致溶液中  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  降低, 同时  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  降低, 因为  $\text{pH}>13$  后, 由于与  $\text{OH}^-$  的配位作用增强, 溶液中  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  增大, 即  $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}}$  增大.

## 4 实验验证

### 4.1 时间条件实验

将配好的 1.5 mol/L L-谷氨酸一钠水溶液与过量的分析纯  $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$  混合, 在  $25^\circ\text{C}$  下分别搅拌 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 和 8 h, 然后固液分离, 分析溶液中的铜浓度, 结果见图 4.

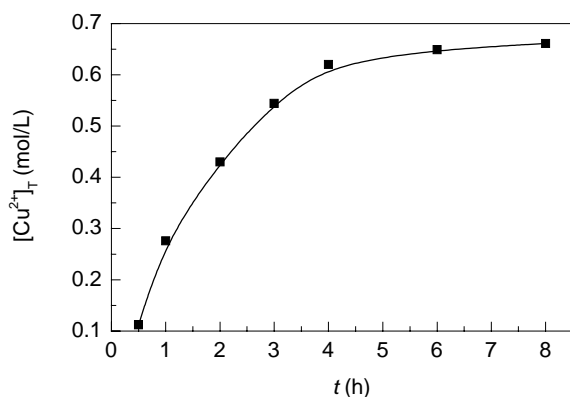


图 4  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  与时间的关系

Fig.4 Relationship between  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  and time

由图 4 可看出, 在  $\text{Cu(II)-Glu}^{2-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系浸出铜的过程中, 时间超过 4 h 后体系  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  基本不再变化, 因此选择 4 h 为最佳反应时间.

### 4.2 理论值与实验值的验证

将配好的不同浓度的 L-谷氨酸一钠水溶液与过量的分析纯  $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$  混合, 在  $25^\circ\text{C}$  下磁力搅拌 4 h, 然后固液分离, 分析溶液中的铜浓度, 实验值和理论计算值见表 2.

从表 2 可看出, 在不同的谷氨酸一钠浓度和  $\text{pH}$  下, 铜平衡浓度理论值与实验值相对误差的绝对平均值为 5.32%, 这说明用谷氨酸一钠浸出以碱式碳酸铜为主体的低品位氧化铜矿是可行的. 产生误差的主要原因一方面是实验误差或分析误差或两者的综合, 另一方面, 在理论计算时用质量摩尔浓度代替活度也导致计算与实验结果有偏差. 构建的热力学图可用来确定谷氨酸一钠

的浓度和  $\text{pH}$ , 对低品位氧化铜矿的冶炼具有理论指导意义.

表 2 铜在不同浓度的谷氨酸一钠溶液中和  $\text{pH}$  下的平衡浓度的计算值和实验值

Table 2 Experimental and calculated values of cupric equilibrium concentration at different L-monsodium concentrations and  $\text{pH}$  values

$[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}$ (mol/L)	$\text{pH}$	Calculated (mol/L)	Experimental (mol/L)	Relative error (%)
0.5	7	0.2045	0.2220	-7.88
1		0.4216	0.4540	-7.69
1.5		0.6424	0.6682	-4.02
2		0.8654	0.8879	-2.60
0.5	9	0.2289	0.2320	-1.33
1		0.4642	0.4881	-5.12
1.5		0.7012	0.7294	-4.02
2		0.9393	0.9762	-3.94
0.5	12	0.0901	0.1004	-11.43
1		0.2044	0.2189	-7.09
1.5		0.3282	0.3559	-8.45
2		0.4583	0.4597	-0.31
Relative average error (%)			5.32	

## 5 结论

根据配位化学理论建立了较精确的  $\text{Cu(II)-Glu}^{2-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系的热力学模型, 通过数学求解, 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.

(1) 在  $\text{pH}=9$  时, 铜的浸出浓度最高,  $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}=1.5$  mol/L 时,  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{T}}$  可达 0.7 mol/L.

(2) 在  $\text{pH}=9$  时,  $[\text{Glu}^{2-}]_{\text{T}}=0\sim 3$  mol/L 的范围内, 铜主要以  $\text{CuGlu}_2^{2-}$  配合物离子形式存在.

(3) 理论计算结果与实验数据符合较好, 铜平衡浓度相对偏差的绝对平均值为 5.32%.

(4)  $\text{Cu(II)-Glu}^{2-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$  体系浸出以碱式碳酸铜为主体的低品位氧化铜矿是可行的.

### 参考文献:

- [1] 吴荣庆. 我国铜矿的资源特点与综合利用的成绩和不足 [J]. 中国金属通报, 2008, (6): 33-64.
- [2] 庞海霞, 姜燕冬, 唐磊, 等. 低品位铜矿提铜工艺研究 [J]. 河北化工, 2003, (1): 29-30.
- [3] 刘小平, 刘炳贵. 氧化铜矿搅拌酸浸试验研究 [J]. 矿冶工程, 2004, 24(6): 24-25.
- [4] Ju S H, Tang M T, Yang S H, et al. Thermodynamics of  $\text{Cu(II)-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  System [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(6): 1415-1419.
- [5] 程琼, 章晓林, 刘殿文, 等. 某高碱性氧化铜矿常温常压氨浸试验研究 [J]. 湿法冶金, 2006, 25(2): 74-77.
- [6] 方建军, 李艺芬, 鲁相林, 等. 低品位氧化铜矿石常温常压氨浸工艺影响因素研究与工业应用结果 [J]. 矿业工程, 2008, 28(3): 27-29.
- [7] 蒋万银. 谷氨酸一钠的化学特性和食用安全性 [J]. 中国烹饪研究, 2000, (1): 13-15.

- [8] 欧承慧, 孟冠华, 陶冬民. 铜在 L-谷氨酸螯合树脂上的吸附 [J]. 安徽工业大学学报, 2008, 25(4): 375-378
- [9] 傅崇说, 郑蒂基. 关于 Cu-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系的热力学研究 [J]. 中南矿冶学院学报, 1979, 20(1): 37-42.
- [10] 张祥麟, 康衡. 配位化学 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986. 108-119.
- [11] Smith R M, Matell E. Critical Stability Constants: Inorganic Complex, Vol.4 [M]. New York: Plenum Press, 1976. 6, 37-38.
- [12] Smith R M, Matell E. Critical Stability Constants: Inorganic Complex, Vol.1 [M]. New York: Plenum Press, 1974. 27-28.
- [13] 杨天足, 任晋, 刘伟锋, 等. Zn(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 体系热力学平衡分析 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1155-1161.

## Thermodynamic Equilibrium Analysis on Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O System

YANG Tian-zu, LIU Zhen-zhen, REN Jin, DOU Ai-chun, LIU Wei, LIU Wei-feng, ZHANG Du-chao

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract:** Leaching behaviors of basic cupric carbonate [CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>] as general phase in low grade cupric oxide ore with L-monosodium glutamate were studied, and thermodynamics of Cu(II) complex equilibrium in Cu(II)-Glu<sup>2-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O system was studied by coordination chemistry principle. Varying the concentration of L-monosodium glutamate and pH value in the ranges of 0~3 mol/L and 5~14 respectively, the equilibrium thermodynamic diagrams were drawn, and the effects of L-monosodium glutamate concentration, pH value and free carbonate ion concentration on leaching of basic cupric carbonate were also studied. The comparison of theoretical calculation and experimental result shows that the absolute average value of relative error between them is 5.32%. The results indicate that the critical data and the thermodynamic model are convincible. Therefore, it is feasible to leach low grade cupric oxide ore with L-monosodium glutamate.

**Key words:** L-monosodium glutamate; basic cupric carbonate; leaching; thermodynamics