

文章编号:1003-7837(2005)01-0004-04

P204 萃取铟的热力学研究*

刘兴芝, 房大维, 李俊, 关英勋, 王鲁宁

(辽宁大学化学科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110036)

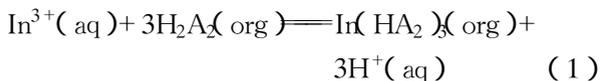
摘要:以 Na_2SO_4 为支持电解质,在 $\text{P204} + \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + n\text{-C}_8\text{H}_{18} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 体系中,在温度 278.15~303.15 K 和离子强度 $0.1\sim 2.0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,测定了萃取平衡水相中铟浓度和 pH 值.应用直线外推法在计算机上通过 EXCEL 计算了萃取反应的标准平衡常数 K^0 ,并得到经验公式 $\log K^0 = -26.3 + 4.87 \times 10^3/T + 4.77 \times 10^{-2}T$,同时计算了萃取反应的其他热力学量.

关键词:萃取;铟;P204 热力学

中图分类号:O642 文献标识码:A

P204(二-(2-乙基己基)磷酸的商品号)是国内采用萃取法从低酸度的硫酸溶液中回收铟的工业萃取剂^[1],已经在钴、镍及稀土元素分离的工业生产中得到广泛应用^[2~4].有关 P204 萃取稀散金属铟的热力学研究,至今未见报道.

本文对低酸度萃取条件下 P204 萃取铟的热力学进行了研究,并测定了其热力学萃取标准平衡常数,可望为萃取流程的旧工艺改造和新工艺的优化设计提供必要的理论依据.P204 萃取铟(III)为阳离子交换反应^[1],反应方程式为:



式(1)中 aq 和 org 分别代表水相和有机相.标准萃取平衡常数 K^0 的对数可表示为:

$$\begin{aligned} \log K^0 &= \log m\{\text{In}(\text{HA}_2)_3\} - \log m\{\text{In}^{3+}\} \\ &\quad - 3\log m\{\text{H}_2\text{A}_2\} - 3\text{pH} \\ &\quad + \log\{\gamma\{\text{In}(\text{HA}_2)_3\} / \gamma\{\text{H}_2\text{A}_2\}\} \\ &\quad - \log\gamma\{\text{In}^{3+}\} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中 $m\{i\}$ 和 $\gamma\{i\}$ 分别代表组分 i 的质量摩尔浓度和活度系数,单位浓度 $m^0 = 1 \text{ mol/kg}$.

试验用水:将提纯的去离子水再经石英亚沸蒸馏器提纯; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (分析纯); H_2SO_4 (优级纯);P204 纯度 98.5%; Na_2SO_4 (分析纯):纯度 99%.稀释剂正辛烷:A.R.试剂,密度 $\rho = 0.702 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,其他试剂均为 A.R.级.

试验中各溶液浓度均为质量摩尔浓度. $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 的初始浓度 $a = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$, H_2SO_4 的浓度 $c = 0.03 \text{ mol/kg}$,有机相萃取剂的浓度 $f = 0.02 \text{ mol/kg}$.支持电解质 Na_2SO_4 的浓度为 I .根据初始浓度计算出表观离子强度.

将恒温槽温度调节到指定温度,依次用移液管准确移取 10 mL 不同离子强度下的溶液和 10 mL 有机相置于带夹套的萃取瓶中,恒温 15 min 后,用康氏振荡机恒温振荡 15 min,静置分层.用 pHS-3C 型酸度计测定平衡水相的 pH,用 722 型分光光度计测其光密度,从而得到平衡水相中的 In^{3+} 浓度.通过式(3)和式(4)可进一步计算出萃合物和萃取剂的平衡浓度.

$$m\{\text{In}(\text{HA}_2)_3\} = [a - m\{\text{In}^{3+}\} \gamma \gamma_\rho] \quad (3)$$

$$m\{\text{H}_2\text{A}_2\} = f - 6 \times (a - m\{\text{In}^{3+}\} \gamma \gamma_\rho) \quad (4)$$

1 试验部分

2 结果与讨论

收稿日期:2004-04-15

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(20441005)

作者简介:刘兴芝(1946-),女,辽宁大连人,教授.
万方数据

2.1 平衡水相的有效离子强度

在平衡水相中有 5 种离子： H^+ 、 Na^+ 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 和 In^{3+} 。由于硫酸存在二次离解：



其二次离解常数为：

$$K_2 = \frac{m_{H^+} m_{SO_4^{2-}} \gamma_{H^+} \gamma_{SO_4^{2-}}}{m_{HSO_4^-} \gamma_{HSO_4^-}} \quad (6)$$

在 278.15~303.15K 范围内， K_2 随温度变化的经验公式^[5]为：

$$\ln K_2 = -14.0321 + 2825.2/T \quad (7)$$

根据质量守恒定律：

$$m_{HSO_4^-} + m_{SO_4^{2-}} = 3a + c + d \quad (8)$$

式(8)中 d 是所加入电解质的质量摩尔浓度。根据式(6)~(8)所得到的无机相中各物质的浓度，溶液中有效离子强度表示为：

$$I' = 0.5 \sum m_i Z_i^2 = 0.5 [m \{In^{3+}\} + m_{HSO_4^-} + 4m_{SO_4^{2-}} + 2d + m \{H^+\}] \quad (9)$$

将以迭代法计算的有效离子强度 I' 列入表 1 中。

表 1 水相的有效离子强度 I' 、pH 及平衡水相 $[In^{3+}]$

Table 1 Values of $[In^{3+}]$, pH and effective ionic strengths I'

T/K	I ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	I' ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH	$[In^{3+}]$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
278.15	0.1	0.1137	1.51	7.00
	0.2	0.2126	1.62	6.26
	0.4	0.4054	1.65	5.96
	0.5	0.5014	1.76	5.28
	0.6	0.6017	1.80	4.11
	0.8	0.8028	1.85	3.73
	1.0	1.0062	1.89	3.37
	1.2	1.2134	1.95	3.49
	1.4	1.4257	1.97	1.67
	1.5	1.5238	2.00	1.58
	1.6	1.6295	2.01	1.67
	1.8			
2.0				
283.15	0.1	0.1097	1.50	7.44
	0.2	0.2061	1.61	7.34
	0.4	0.3955	1.74	5.78
	0.5	0.4946	1.78	4.79
	0.6	0.5929	1.81	4.23
	0.8	0.7933	1.86	3.17
	1.0	0.9975	1.90	3.10
	1.2	1.1943	1.94	2.82
	1.4	1.4111	1.96	2.22
	1.5	1.5078	1.97	2.23
	1.6	1.6146	2.00	2.50
	1.8	1.8186	2.02	2.22

T/K	I ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	I' ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH	$[In^{3+}]$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
288.15	0.1	0.1063	1.49	9.94
	0.2	0.1987	1.60	8.54
	0.4	0.3820	1.72	6.87
	0.5	0.4797	1.77	5.38
	0.6	0.5775	1.81	4.89
	0.8	0.7792	1.88	4.71
	1.0	0.9785	1.90	4.33
	1.2	1.1774	1.94	3.35
	1.4	1.3932	1.96	2.89
	1.5	1.4900	1.97	2.82
	1.6	1.5925	1.98	2.82
	1.8	1.8002	2.01	2.82
2.0				
293.15	0.1	0.1035	1.47	12.1
	0.2	0.1918	1.59	10.5
	0.4	0.3700	1.72	7.76
	0.5	0.4665	1.73	8.95
	0.6	0.5608	1.81	7.44
	0.8	0.7591	1.87	5.71
	1.0	0.9592	1.90	3.89
	1.2	1.1595	1.94	3.79
	1.4	1.3733	1.96	3.19
	1.5	1.4728	1.98	4.21
	1.6	1.5754	1.99	3.69
	1.8	1.7814	2.01	3.35
2.0	1.9879	2.03	2.40	
298.15	0.1	0.1007	1.47	17.9
	0.2	0.1862	1.59	13.6
	0.4	0.3573	1.72	10.8
	0.5	0.4510	1.78	8.53
	0.6	0.5460	1.81	8.64
	0.8	0.7393	1.87	6.91
	1.0	0.9401	1.90	5.19
	1.2	1.1348	1.94	6.46
	1.4	1.3517	1.96	5.70
	1.5	1.4516	1.98	3.89
	1.6	1.5543	1.99	3.90
	1.8	1.7607	2.01	3.57
2.0	1.9678	2.03	2.37	
303.15	0.1	0.0989	1.49	17.7
	0.2	0.1807	1.55	14.2
	0.4	0.3454	1.64	10.7
	0.5	0.4344	1.76	9.81
	0.6	0.5245	1.78	9.05
	0.8	0.7178	1.85	7.94
	1.0	0.9114	1.90	6.47
	1.2	1.1148	1.91	5.91
	1.4	1.3219	1.91	4.64
	1.5	1.4220	1.97	4.33
	1.6	1.5246	1.98	3.66
	1.8	1.7314	2.02	3.34
2.0	1.9392	2.03	3.18	

2.2 外推法确定标准萃取平衡常数

标准萃取平衡常数 K^0 可以式(2)的形式表示. 因有机相中萃合物和萃取剂的浓度都比较小, 所以

假设 $\frac{\gamma_{\text{In}(\text{HA}_2)_3}}{\gamma_{\text{H}_2\text{A}_2}} \approx 1$ 不会产生太大误差. 同时 γ_{H^+} 和 γ_{Tl}

可用扩展的 Debye-Hückel 公式表示:

$$\begin{aligned} \log \gamma\{\text{In}^{3+}\} &= \frac{-Z^2 A \sqrt{I'}}{1 + Ba^0 \sqrt{I'}} + bI' \\ &= \frac{-9A \sqrt{I'}}{1 + Ba^0 \sqrt{I'}} + bI' \end{aligned} \quad (10)$$

式(10)中 a^0 为离子大小参数, A 和 B 是 Debye-Hückel 参数. 由式(2)和式(10), 可得到萃取标准平衡常数 $\log K^0$ 与 $\log K'$ 的关系式:

$$\begin{aligned} \log K' &= \log m\{\text{In}(\text{HA}_2)_3\} - \log m\{\text{In}^{3+}\} \\ &\quad - 3 \log m\{\text{H}_2\text{A}_2\} - 3\text{pH} \\ &\quad + \frac{9A \sqrt{I'}}{1 + Ba^0 \sqrt{I'}} \\ &= \log K^0 + bI' \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)中 $\log K'$ 为外推函数, 可由试验值计算得到. 按式(11), $\log K'$ 对 I' 作线性拟合^[6], 将得到的直线截距 $\log K^0$ 和斜率 b 列于表 2.

表 2 不同温度的热力学萃取标准平衡常数

Table 2 Standard extraction equilibrium constants K^0 at various temperatures

T/K	$\log K^0$	$b \times 10^3$	a^0/nm
278.15	4.4837	-2.92	5.2
283.15	4.4454	-2.70	5.2
288.15	4.3672	-2.95	5.2
293.15	4.2927	3.38	5.2
298.15	4.2784	0.64	5.2
303.15	4.2439	3.13	5.2

在外推求 $\log K^0$ 的过程中, 几个离子大小参数值有可能被选用, 其中选择最合适的离子大小参数 a^0 的依据是, 用 $\log K'$ 对 I' 线性外推时斜率最小^[6], 将不同温度下选择的 a^0 值列入表 2. 如文献所述, 用扩展的 Debye-Hückel 公式, 可以把离子强度的影响完全消除, 提高热力学萃取标准平衡常数的准确度. 因此, 该方法适合处理这个体系的试验数据.

2.3 萃取过程的其他热力学量

在相同温度下, $\log K^0$ 不受浓度、离子强度的影响, 说明它仅是温度的函数, 由此推导出经验公式:

$$\log K^0 = \frac{A_1}{T} + A_2/T + A_3 T \quad (12)$$

在不同温度下, 将所得到的 $\log K'$ 按经验公式(11)在计算机上用 EXCEL 拟合, 拟合标准偏差为 0.035, 得到:

$$\log K^0 = -26.3 + 4.87 \times 10^3/T + 4.77 \times 10^{-2} T \quad (13)$$

利用式(12)中所拟合的参数 A_1, A_2, A_3 , 并结合热力学基本关系, 可以得到萃取过程的其他热力学的量, 见式(14)~(17).

$$\Delta_r G_m^0 = -R \ln 10 (A_1 T + A_2 + A_3 T^2) \quad (14)$$

$$\Delta_r H_m^0 = R \ln 10 (A_3 T^2 - A_2) \quad (15)$$

$$\Delta_r S_m^0 = R \ln 10 (A_1 + 2A_3 T) \quad (16)$$

$$\Delta_r CP_m^0 = R \ln 10 (2A_3 T) \quad (17)$$

式(14)~(17)中 R 为气体常数, 将得到的各个热力学量列于表 3.

表 3 萃取过程的其他热力学量

Table 3 Thermodynamic values of extracting process

T/K	$\Delta_r G_m^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_r S_m^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_r H_m^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_r CP_m^0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
278.15	-23.9	4.29	-22.7	507
283.15	-24.0	13.4	-20.2	517
288.15	-24.1	22.5	-17.6	526
293.15	-24.2	31.7	-14.9	535
298.15	-24.4	40.8	-12.2	544
303.15	-24.6	49.9	-9.49	553

由表 2 和表 3 数据可知, 硫酸体系中 P204 萃取铟的反应为放热反应 ($\Delta H^0 < 0$). 随着温度的升高, 混乱度增大, 吉布斯自由能小于零, $\log K^0$ 值较大. 这表明该萃取铟的正反应较为完全, 且在 278.15~303.15 K 下能自发进行.

参考文献:

- [1] 周令治. 稀散金属冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 1988. 239.
- [2] 罗德城. 工业液-液萃取设备[M]. 北京:原子能出版社, 1985.
- [3] 徐光宪, 王文清, 吴瑾光, 等. 稀土的溶剂萃取[M]. 北京:科学出版社, 1985.
- [4] 刘兴芝, 李宏图, 宋玉林. 硫代磷酸酯萃取铟(I)的研究[J]. 应用化学, 1992, (5): 94-97.
- [5] Pitzer K S, Roy R N, Silvester L F, et al. Thermodynamics of electrolyte VII. Sulfuric acid[J]. J Am Chem Soc, 1977, 99: 4930.
- [6] 王淑坤, 姜振宁, 杨家振. D_2EHDTPA 萃取铟的热力学研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(3): 343-346.

Study on thermodynamics of solvent extraction of indium with P204

LIU Xing-zhi, FANG Da-wei, LI Jun, GUAN Ying-xun, WANG Lu-ning

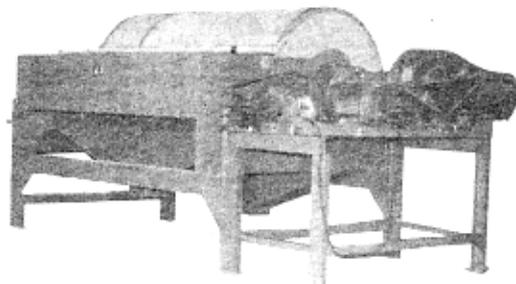
(Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The equilibrium molalities of In^{3+} and pH in the aqueous phase were measured at ionic strengths from 0.1 to 2.0 mol/kg at temperatures from 278.15 K to 303.15 K with Na_2SO_4 as supporting electrolyte. The standard equilibrium constants K^0 at various temperatures were calculated on EXCEL by means of straight-line extrapolation. The empirical formula were obtained: $\log K^0 = -26.3 + 4.87 \times 10^3/T + 4.77 \times 10^{-2}T$. And the other thermodynamic quantities for the extraction process were calculated.

Key words: extraction; indium; P204; thermodynamics

ZCT 系列弱、中磁筒式磁选机

ZCT 系列筒式磁选机具有磁系设计合理、磁感应强度高、梯度高、磁性能稳定、设备重量轻、分选精度和回收率高等特点。磁选机分选槽体有三种类型:顺流型(S)、逆流型(N)和半逆流型(B)给矿粒度分别为 0~0.6mm、0~2.0mm 和 0~0.2mm。磁选机磁场强度见下表。



强度等级		0	A	B	C	D	E	F	G
磁感应强度/mT	平均值	100	150	250	350	450	500	600	700
	最高值	180	300	350	450	580	650	750	850

应用范围: 磁铁矿、假象赤铁矿、风化磁铁矿、磁黄铁矿和焙烧磁铁矿等的矿物分选;作为强磁选前的把关设备,除掉强磁性矿物和铁杂,以防堵塞;非金属矿的除铁提纯;磁性重介质的回收再利用;适用于从弱磁选尾矿中再回收有用矿物,扩大资源的综合利用率;也可用于钢铁厂、发电厂的水处理。

本产品已成系列,并可根据用户需求设计、制造各种规格类型的弱、中磁磁选机,磁滑轮以及选矿的工艺流程的实验研究。

地址:广州市天河区长兴路广州有色金属研究院 邮编:510651

网址: <http://www.gzxks.com>

电话: 020-37239220 37239221 37239030

传真: 020-37238535 E-mail: xks@mail.gzrinm.com