

金属溶剂萃取的热力学研究(V)

2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯-硫酸钴体系

李以圭 李继定 陆九芳 包铁竹 滕 藤

(清华大学化学化工系)

本文应用简化的Pitzer公式, 计算了 $\text{CoSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 水相体系各单个离子的活度系数; 并应用经分子间作用力修正的Scatchard-Hildebrand模型计算了2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯-硫酸钴萃取体系中有有机各组分的活度系数。

引 言

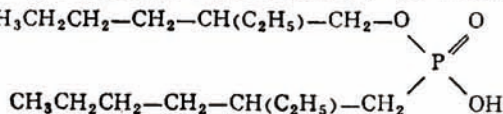
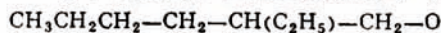
应用溶液理论的数学模型探讨金属溶剂萃取体系平衡计算的可能性, 这是进行萃取过程热力学研究的新途径。我们曾以实验为基础, 探索了萃取体系的热力学平衡常数和各组分活度系数计算的数学模型^[1,2], 实验和计算结果表明, 经分子间作用力修正的 Scatchard-Hildebrand模型(以下简称 S-H 模型)可以用于各种萃取剂体系(如中性萃取体系: TBP- UO_2Cl_2 ^[1], $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{SO-UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ^[2], TBP- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ^[3]; 酸性萃取体系: $\text{D}_2\text{EHPA-CuCl}_2$ ^[4]; 螯合萃取体系: N510- CuCl_2) 有机相各组分活度系数的计算。对于没有缔合和电离平衡的水相体系, 可以先用 Pitzer 理论计算出单一电解质的平均离子活度系数, 再用由 Frank-Thompson 弥散晶格理论导出的公式计算混合电解质溶液中各电解质的平均离子活度系数^[5]。

本实验的平衡水相中含有 H_2SO_4 和 CoSO_4 , 是一种存在有电离平衡的混合体系, 故无法应用前述方法进行计算。本文根据 Pitzer 理论, 从 Pitzer 的普遍方程出发, 经过简化, 得到了计算混合电解质溶液各单个离子活度系数及渗透系数的公式, 将其应用于计算 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ 水相体系中各单个离子的活度系数及水的渗透系数, 并将由此计算得出的氢离子活度与实测的 pH 值进行比较, 得到了相当吻合的结果, 并由此得到了此萃取反应的热力学平衡常数。

实 验 部 分

1. 试剂

①萃取剂为2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯, 分子式为



, 英文简称 EHEHPA, 国内简称 P507(本文将

P507 看作二聚分子, 记作 H_2R_2)。P507 为市售商品, 采用文献[6]的方法精制, 精制后的 P507 为无色透明液体, 比重 0.9466, 含水量 0.36%。

② P507 钴盐的制备: P507 皂化后, 加入过量 0.5—1.0 倍的 $CoSO_4$, 即成 CoR_2 盐。

③ 实验中所用其它试剂均为市售分析纯商品。

2. 分析方法

① 水相和有机相钴浓度的测定

$[Co^{2+}] \geq 0.025M$ 时, 用 EDTA 络合滴定法。

$[Co^{2+}] < 0.025M$ 时, 用二安替比林甲烷-硫氰化铁比色法。

② 水相硫酸浓度的测定

用 pHs-2 型酸度计进行电位滴定, 用 Gran 法计算出硫酸浓度 $[H^+]$ 。

③ 有机相水含量用库仑分析法测定, 所用仪器为 IS-2A 微库仑仪。

3. 萃取钴的平衡实验

将 CoR_2 盐和 H_2R_2 按摩尔比 1:1 混合, 加热使其溶解, 制成纯 $Co(HR_2)_2$ 液体, 其比重为 1.0086, 将适量的此纯液体与纯 P507 混合, 配制成不同钴浓度的初始有机相。

萃取在 25ml 带磨口塞的离心试管中进行, 加入体积比为 1:1 不同硫酸浓度的水相和不同钴浓度的有机相后, 在恒温箱中用康氏振荡机振荡 30 分钟使两相充分混合, 离心分相。平衡时控制温度为 $25.0 \pm 0.2^\circ C$ 。

4. 实验结果

P507 萃取钴的平衡实验数据列于表 1, 表中 x 为有机相中各组分的摩尔分数, 其右下标 1、2、3 分别表示 H_2O 、P507 及萃合物 $Co(HR_2)_2$ 。

表1 100% P507 萃取钴的分配平衡实验数据 (25°C)

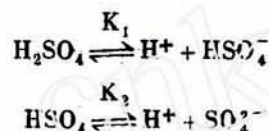
Table 1 Experimental Data of Distribution Equivalence in the Extraction of Cobalt with 100% P507 (25°C)

水相组分 Component in Aqueous Phase			有机相组分 Components in Organic Phase		
m_{Co}	$m_{H_2SO_4} \times 10^3$	pH(ex)	x_1	x_2	x_3
0.02506	1.691	2.86	0.3925	0.5923	0.0122
0.03656	1.242	3.00	0.4038	0.5669	0.0293
0.04877	1.152	3.20	0.4287	0.5040	0.0673
0.06028	0.807	3.37	0.4582	0.4295	0.1123
0.08596	0.776	3.38	0.4804	0.3736	0.1460
0.2343	1.522	3.15	0.4719	0.3952	0.1329
0.2726	1.477	3.20	0.4976	0.3302	0.1722

理论分析

1. 水相离子活度系数的计算

本实验的平衡水相为含有 H_2SO_4 和 CoSO_4 的混合电解质溶液, 因此不能应用 Pitzer 文献^[8]给出的单纯电解质溶液方程式进行计算, 也不能用他推得的 MX-NX 或 MX-NY 二元混合对称电解质溶液活度系数公式进行计算, 这是由于水相中的 H_2SO_4 是二元酸, 它存在着二级电离平衡, 即



此时, 这些离子 (H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-}) 的平衡浓度不能直接从实验测得, 且平衡水相不再是二元对称电解质溶液。鉴于这种情况, 本文从 Pitzer 的普遍方程出发^[8]:

$$\frac{G^{**}}{n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij} (I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (1)$$

经推导可以得到如下公式^[8]:

$$\begin{aligned} \frac{G^{**}}{n_w RT} = & f(I) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + (\sum m z) C_{ca}] + \sum_c \sum_{c'} [\theta_{cc'} \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \psi_{cc'a} m_a] m_c m_{c'} + \sum_a \sum_{a'} [\theta_{aa'} + \frac{1}{2} \sum_c \psi_{ca'a} m_c] m_a m_{a'} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: G^{**} 为水相的总过量 Gibbs 自由能, c, c' 表示溶液中的阳离子; a, a' 表示阴离子。

$$f(I) = -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + bI^{1/2})$$

对于 1-1, 1-2, 1-3 价电解质

$$B = \beta^{(0)} + (2\beta^{(1)}/a^2 I) [1 - (1 + aI^{1/2}) \exp(-aI^{1/2})]$$

对于 2-2 价电解质

$$B = \beta^{(0)} + (2\beta^{(1)}/a_1^2 I) [1 - (1 + a_1 I^{1/2}) \exp(-a_1 I^{1/2})]$$

$$+ (2\beta^{(2)}/a_2^2 I) [1 - (1 + a_2 I^{1/2}) \exp(-a_2 I^{1/2})]$$

$$C = C^\phi / 2 |z_+ z_-|^{1/2}$$

$$\theta_{cc'} = \lambda_{cc'} - \left| \frac{z_{c'}}{2z_c} \right| \lambda_{cc} - \left| \frac{z_c}{2z_{c'}} \right| \lambda_{c'c'}$$

$$\psi_{cc'a} = 6\mu_{cc'a} - \left| \frac{3z_{c'}}{z_c} \right| \mu_{cca} - \left| \frac{3z_c}{z_{c'}} \right| \mu_{c'c'a}$$

根据热力学关系式 $\ln \gamma_M = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial G^{**}}{\partial n_M}$ 可以得到:

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2 \sum_a [B_{Ma} + (\sum m z) C_{Ma}] m_a + 2 \sum_c m_c \theta_{Mc}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_c \sum_a m_a m_a [z_M^2 B'_{ca} + z_M C_{ca} + \psi_{Mca}] + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} [z_M^2 \theta'_{aa'} + \psi_{Maa'}] \\
& + \left(\frac{z_M^2}{2}\right) \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \theta'_{cc'} + z_M \left[\sum_c m_c \lambda_{cc} / z_c - \sum_a m_a \lambda_{aa} / |z_a| \right. \\
& \left. + \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a (\mu_{cca} / z_c - \mu_{caa} / |z_a|) \right] \quad (3)
\end{aligned}$$

式中 $f' = \frac{\partial f(I)}{\partial I}$, $B' = \frac{\partial B}{\partial I}$, $\theta' = \frac{\partial \theta}{\partial I}$, M 为欲计算的某一阳离子。

本文假定具有相同电荷的同号离子间的短程作用力 $\lambda_{aa'} = \frac{1}{2}(\lambda_{ca} + \lambda_{c'a'})$, $\mu_{cca} = \frac{1}{2}(\mu_{cca} + \mu_{c'a'a})$, 则可得 $\theta_{aa'} = \theta_{a'a} = 0$, $\psi_{ca} = \psi_{a'c'} = 0$, 这样 (3) 式简化为

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_M = & \frac{1}{2} z_M^2 f' + 2 \sum_a m_a [B_{Ma} + (\sum z) C_{Ma}] + \sum_c \sum_a m_c m_a [z_M^2 B'_{ca} + z_M C_{ca}] \\
& + z_M \left[\sum_c m_c \lambda_{cc} / z_c - \sum_a m_a \lambda_{aa} / |z_a| + \right. \\
& \left. \frac{3}{2} \sum_c \sum_a m_c m_a (\mu_{cca} / z_c - \mu_{caa} / |z_a|) \right] \quad (4)
\end{aligned}$$

我们作了上述假定后, 略去了 Pitzer 原公式 [式(3)] 中与 θ 、 θ' 、 ψ 有关的若干项, 这样, 避免了由于这些参数未知而无法进行单个离子活度系数的计算。

而渗透系数则由 $\phi - 1 = \frac{1}{RT \sum_i m_i} \cdot \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_w}$ 式得到

$$\phi - 1 = 2 \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} (If' - f) + \sum_c \sum_a [B_{ca} + IB'_{ca} + 2(\sum z) C_{ca}] m_c m_a \right\} \quad (5)$$

式(3)、(5)与 Pitzer 推导的结果^[9,10]不尽相同, 其区别在于: Pitzer 的 ϕ 表达式用 f^ϕ 、 B^ϕ 、 C^ϕ 表示, $\ln \gamma_M$ 的表达式用 f' 、 B 、 C 表示, 而本文的 ϕ 与 $\ln \gamma_M$ 均统一用 f 、 B 、 C 表示, 避免在计算过程中由于符号混淆而产生的差错。

对于 H_2SO_4 - $CoSO_4$ 水相体系, 在达到平衡后, 仅可直接测定水相中 H_2SO_4 的表观浓度 $m_{H_2SO_4}$, Co^{2+} 的浓度 m_{Co} 以及 pH 值, 由于本实验中所采用的水相酸度较低, 故假定 H_2SO_4 的一级电离是完全的, 即略去了 H_2SO_4 分子的存在, 这样实际溶液中的离子 H^+ 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 浓度 (分别用 m_H 、 m_{HSO_4} 、 m_{SO_4} 表示其重量摩尔浓度) 可从下列关系式解得。

由 SO_4^{2-} 浓度的物料衡算可得

$$m_{H_2SO_4} + m_{Co} = m_{HSO_4} + m_{SO_4} \quad (6)$$

由溶液的电中性得到

$$m_H + 2m_{Co} = m_{HSO_4} + 2m_{SO_4} \quad (7)$$

由 H_2SO_4 的二级电离平衡可得

$$m_H m_{SO_4} \gamma_H \gamma_{SO_4} / (m_{HSO_4} \gamma_{HSO_4}) = K_2 \quad (8)$$

将 (4) 式用于 H_2SO_4 - $CoSO_4$ 体系可得

$$\ln(\gamma_H \gamma_{SO_4} / \gamma_{HSO_4}) = 2f' + 2(m_{HSO_4} - m_H) B_{H_2SO_4} + 4m_H m_{HSO_4} B'_{H_2SO_4}$$

$$\begin{aligned}
& + 2(m_{\text{SO}_4} + m_{\text{H}})B_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2[(m_{\text{SO}_4} + m_{\text{H}})(m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}}) \\
& + m_{\text{H}}m_{\text{SO}_4}]C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2m_{\text{Co}}[m_{\text{SO}_4}(2B'_{\text{CoSO}_4} + C_{\text{CoSO}_4}) \\
& + B_{\text{CoSO}_4} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}})C_{\text{CoSO}_4} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}(2B'_{\text{CoH}_2\text{SO}_4} + C_{\text{CoH}_2\text{SO}_4}) - B_{\text{CoH}_2\text{SO}_4} \\
& - (2m_{\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4})C_{\text{CoH}_2\text{SO}_4}] + [2m_{\text{H}_2\text{SO}_4}(m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}}) \\
& - 4m_{\text{SO}_4}m_{\text{H}}]C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln(\gamma_{\text{H}}^2/\gamma_{\text{Co}}) = & -f' + 4[m_{\text{H}_2\text{SO}_4}B_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{SO}_4}B_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{SO}_4}(m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}})]C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\
& - 2m_{\text{H}_2\text{SO}_4}(m_{\text{H}}B'_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{Co}}B'_{\text{CoH}_2\text{SO}_4} + B_{\text{CoH}_2\text{SO}_4}) - 2m_{\text{SO}_4}[m_{\text{Co}}B'_{\text{CoSO}_4} \\
& + B_{\text{CoSO}_4} + (m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}})C_{\text{CoSO}_4}] \quad (10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_{\text{H}} = & \frac{1}{2}f' + 2m_{\text{H}_2\text{SO}_4}[B_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (2m_{\text{Co}} + m_{\text{H}})C_{\text{H}_2\text{SO}_4}] + 2m_{\text{SO}_4}[B_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \\
& + (2m_{\text{Co}} + m_{\text{H}})C_{\text{H}_2\text{SO}_4}] + m_{\text{H}}[m_{\text{H}_2\text{SO}_4}(B'_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + m_{\text{SO}_4}(B'_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \\
& + C_{\text{H}_2\text{SO}_4})] + m_{\text{Co}}[m_{\text{H}_2\text{SO}_4}(B'_{\text{CoH}_2\text{SO}_4} + C_{\text{CoH}_2\text{SO}_4}) + m_{\text{SO}_4}(B'_{\text{CoSO}_4} + C_{\text{CoSO}_4})]
\end{aligned}$$

$\ln\gamma_{\text{Co}}$ 、 $\ln\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 、 $\ln\gamma_{\text{SO}_4}$ 的表达式可同样写出, 限于篇幅, 从略。

将 (6)、(7)、(8) 式联立, 以 $\gamma_{\text{H}}\gamma_{\text{SO}_4}/\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为判据, 用 Newton 试插法在计算机上求出各离子的平衡浓度以及各单个离子活度系数。由计算出的 m_{H} 和 γ_{H} , 可求出氢离子活度, 即得 $\text{pH}(\text{cal})$ 值。计算结果见表 2; 从表 2 可见, pH 的计算值与实验值之间的平均相对误差为 0.018。

在利用 (4) 式时, 本文略去了最末一项, 这对 $\ln(\gamma_{\text{H}}\gamma_{\text{SO}_4}/\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4})$ 及 $\ln(\gamma_{\text{H}}^2/\gamma_{\text{Co}})$ 的计算值无影响, 因为所有的 λ_{Co} 、 λ_{H} 、 ψ_{Co} 、 ψ_{H} 恰好都能消去; 对计算单个离子活度系数 $\ln\gamma_{\text{M}}$ 时, 表 2 的计算结果表明, 式 (4) 的最末一项也可略去, 这样使计算大大简化。

本文计算中, 所用的参数如下^[8]:

$$\begin{aligned}
a = 2.0 & & \alpha_1 = 1.40 \\
b = 1.2 & & \alpha_2 = 12.0
\end{aligned}$$

H_2SO_4 在 25°C 时参数值^[10]:

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(0)} = 0.2103 & & \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(2)} = 0.0027 & & C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\phi} = 0.0416 \\
\beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(1)} = 0.4711 & & \beta_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{(3)} = 0 & & C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\psi} = 0 \\
K_2 = 0.0105 & & & &
\end{aligned}$$

CoSO_4 在 25°C 时的参数值^[11]:

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{CoSO}_4}^{(0)} = 0.20 & & \beta_{\text{CoSO}_4}^{(2)} = -30.7 \\
\beta_{\text{CoSO}_4}^{(1)} = 2.70 & & C_{\text{CoSO}_4}^{\phi} = 0
\end{aligned}$$

$\text{Co}(\text{HSO}_4)_2$ 的参数值, 本文参照同类型的盐 (见文献[12]), 取

$$\begin{aligned}
\beta_{\text{Co}(\text{HSO}_4)_2}^{(0)} = 0.375 & & C_{\text{Co}(\text{HSO}_4)_2}^{\phi} = 0 \\
\beta_{\text{Co}(\text{HSO}_4)_2}^{(1)} = 1.50 & &
\end{aligned}$$

2. 萃取平衡法测定有机相各组分的活度系数

为了使萃合物有确定的单一组成, 本实验先配制成纯 $\text{Co}(\text{HR}_2)_2$ 液体, 再将其加入 P507 中, 这样在萃取过程中, 始终使萃取剂过量, 使得萃合物主要以 $\text{Co}(\text{HR}_2)_2$ 一种形式存在, 故而可认为有机相为 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{R}_2-\text{Co}(\text{HR}_2)_2$ 三组分体系。这时萃取反应可视为



其热力学平衡常数可写为

$$K_e = \frac{m_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 x_3}{m_{\text{Co}} \gamma_{\text{Co}} x_2^2} \cdot \frac{f_3}{f_2^2} = K \cdot \frac{f_3}{f_2^2} \quad (11)$$

本文采用萃取平衡分配法, 通过实验测得平衡水相和有机相各组分的浓度, 然后利用平衡关系式 (11) 以及 Gibbs-Duhem 等热力学关系式, 即可计算出对应于各实验点的有机相诸组分的活度系数。现在分别推导如下:

① 水的活度系数 f_1 的计算

本文假定水在有机相中是以单一自由水形式存在, 则当两相达到平衡时, 有机相中水的活度等于水相中水的活度, 即 $a_{1,q} = a_{1,r,r}$, 因此可推导得到有机相中水的活度系数为

$$\ln f_1 = -0.018\phi \sum_i m_i - \ln x_1 \quad (12)$$

式中 ϕ 由 (5) 式算出。

② 萃取剂活度系数 f_2 的计算

将萃取平衡关系式 (11) 取对数, 且在等温等压条件下微分

$$d \ln K + d \ln f_3 - 2 d \ln f_2 = 0 \quad (13)$$

对于有机相三组分体系 Gibbs-Duhem 公式为

$$x_1 d \ln f_1 + x_2 d \ln f_2 + x_3 d \ln f_3 = 0 \quad (14)$$

(13)、(14) 两式联立, 消去 $d \ln f_3$ 并积分得到

$$\ln f_2 = \int_{x_2-1}^{x_2} \frac{x_3}{2x_3+x_2} d \ln K - \int_{x_2-1}^{x_2} \frac{x_1}{2x_3+x_2} d \ln f_1 \quad (15)$$

③ 萃合物活度系数 f_3 的计算

(13)、(14) 两式联立, 消去 $d \ln f_2$ 并积分得到

$$\ln f_3 = - \int_{x_3-1}^{x_3} \frac{x_2}{2x_3+x_2} d \ln K - \int_{x_3-1}^{x_3} \frac{2x_1}{2x_3+x_2} d \ln f_1 \quad (16)$$

应用上面所推得的式 (12)、(15) 和 (16) 分别求出有机相各组分的活度系数实验值 $f_{i(e.s.)}$, 计算结果见表 3。

3. 有机相活度系数的计算模型

本文选用改进了的 S-H 模型, 计算有机相的活度系数, 计算公式如下 (推导从略):

$$\left. \begin{aligned} \ln f_1 &= \frac{V_1}{RT} [\phi_2^2 A_{12} + \phi_3^2 A_{13} + \phi_2 \phi_3 (A_{12} + A_{13} - A_{23})] \\ \ln f_2 &= \frac{V_2}{RT} [\phi_1^2 A_{12} + \phi_3^2 A_{23} + \phi_1 \phi_3 (A_{12} + A_{23} - A_{13})] \\ \ln f_3 &= \frac{V_3}{RT} [\phi_1^2 A_{13} + \phi_2^2 A_{23} + \phi_1 \phi_2 (A_{13} + A_{23} - A_{12})] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

式中 ϕ_i 为 i 组分的体积分数, 即 $\phi_i = V_i x_i / (\sum_{j=1}^3 V_j x_j)$, V_i 为 i 组分的摩尔体积, 实验测出 $V_1 = 18.06 \text{ ml mol}^{-1}$, $V_2 = 647.34 \text{ ml mol}^{-1}$, $V_3 = 1271.59 \text{ ml mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 端值常数 $A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2I_{ij} \delta_i \delta_j$, 其中 δ_i 为 i 组分的溶解度参数, I_{ij} 为对极性物质的修正系数。

计算结果

1. 水相计算结果

水相计算结果列于表 2。

2. 有机相计算结果

本文以 $\frac{\partial \sum (\Delta \ln f_i)^2}{\partial A_{ij}} = 0$ 为条件 ($\Delta \ln f_i = \ln f_{i(ex)} - \ln f_{i(cal)}$), 即用最小二乘法回归端值常数 A_{ij} , 从而利用 (17) 式算出有机相各组分的活度系数 $f_{i(cal)}$, 并以实验值与计算值的平均相对误差 δ 检验模型的适应性。计算结果见表 3。

结 论

本文的计算过程及结果表明, 简化的 Pitzer 电解质溶液理论的计算公式, 形式简单, 所

表2 H₂SO₄-CoSO₄混合电解质溶液各离子浓度及活度系数的计算结果。

pH的实验值与计算值的比较

Table 2 Calculated Results of Concentrations and Activity Coefficients of Various Ions in the Mixed Electrolytes H₂SO₄-CoSO₄ Solution
The Comparison of the Experimental Data with the Calculated Values of pH

m_{Co}	$m_{H_2SO_4} \times 10^2$	$m_H \times 10^2$	m_{SO_4}	γ_{Co}	γ_{HSO_4}	γ_H	γ_{SO_4}	$\gamma_{H^+}^2/\gamma_{Co}$	pH(ex)	pH(cal)
0.02506	0.1355	0.2077	0.0254	0.2970	0.8068	0.7530	0.2962	1.909	2.86	2.817
0.03656	0.1110	0.1373	0.0367	0.2548	0.7902	0.7192	0.2542	2.030	3.00	3.005
0.04877	0.1106	0.1197	0.0488	0.2246	0.7780	0.6907	0.2240	2.124	3.20	3.083
0.06028	0.0813	0.0802	0.0603	0.2038	0.7697	0.6684	0.2033	2.192	3.37	3.271
0.08596	0.0835	0.0717	0.0859	0.1718	0.7579	0.6291	0.1715	2.305	3.38	3.346
0.2343	0.1842	0.1203	0.2340	0.1015	0.7517	0.5106	0.1012	2.570	3.15	3.212
0.2726	0.1804	0.1150	0.2723	0.0983	0.7567	0.4924	0.0981	2.600	3.20	3.247

pH的实验值pH(ex)与pH的计算值pH(cal)的平均相对误差 $\delta_{pH} = 0.018$

需参数少,应用方便,计算结果误差小,可用于具有电离平衡的 $H_2SO_4-CoSO_4$ 混合电解质溶液的各单个离子活度系数以及水的渗透系数的计算。我们预期,借助于计算机,此简化的 Pitzer 公式可以推广应用到具有电离平衡、络合平衡且具有多种离子的复杂电解质溶液中各单个离子的活度系数及水的渗透系数的计算。计算和实验结果还表明,经分子间作用力修正的 S-H 溶液模型可用于 P507- $CoSO_4$ 酸性萃取剂体系有机相各组分活度系数的计算。

表3 用改进的S-H模型计算P507萃取 Co^{2+} 的结果。活度系数及平衡常数的实验值与计算值比较

Table 3 Results of Extracting Co^{2+} with P507 by the Improved S-H Model. The Comparison of the Experimental Data of Activity Coefficients and Equilibrium Constants with their Calculated Values

x_1	$f_1(ex)$	$f_1(cal)$	x_2	$f_2(ex)$	$f_2(cal)$	x_3	$f_3(ex)$	$f_3(cal)$	$K_a(ex) \times 10^5$	$K_a(cal) \times 10^5$
0.4976	1.988	1.976	0.2332	1.612	1.542	0.1122	1.077	1.023	1.299	1.347
0.4804	2.276	2.055	0.3736	1.470	1.411	0.1460	1.166	1.102	1.299	1.334
0.4719	2.098	2.088	0.3952	1.417	1.353	0.1329	1.234	1.153	1.299	1.330
0.4592	2.173	2.167	0.4295	1.330	1.273	0.1123	1.335	1.252	1.298	1.329
0.4287	2.324	2.334	0.5040	1.193	1.135	0.0673	1.535	1.579	1.346	1.581
0.4038	2.470	2.493	0.5669	1.114	1.053	0.0293	1.956	2.042	1.346	1.571
0.3925	2.543	2.571	0.5953	1.087	1.026	0.0122	2.212	2.332	1.346	1.590

通过计算机求出: $A_{12} = 137.3$, $A_{13} = 59.89$, $A_{23} = 3.20$, $\delta f_1 = 0.006$, $\delta f_2 = 0.047$, $\delta f_3 = 0.052$, $\delta K_a = 0.085$

参 考 文 献

- [1] 滕藤、李以圭、张良平 *Hydrometallurgy*, 8, 216 (1982)
- [2] 李以圭、滕藤、程振华、张良平 *Hydrometallurgy*, 8, 273 (1982)
- [3] 张良平、滕藤、李以圭、程振华 *Hydrometallurgy*, 8, 289 (1982)
- [4] 李总成、包铁竹、滕藤、李以圭、张良平 稀有金属 (国外版) 2, 43 (1983)
- [5] 滕藤、李以圭 *Hydrometallurgy*, 10, 69 (1983)
- [6] Partridge, J.A. and Jensen, R.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587 (1969)
- [7] Rossotti, F.J.C. and Rossotti, H., *J. Chem. Educ.*, 42, 375 (1965)
- [8] Pitzer, K.S., *J. Phys. Chem.*, 77, 268 (1973)
- [9] Pitzer, K.S., Chapter 7 in "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions" (Edited by Pytkowicz, R.M.), Vol. I, p.157, CRC Press, Boca Raton, Florida 1979.
- [10] Pitzer, K.S., Roy, R.N. and Silvester, L.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4930 (1977)
- [11] Pitzer, K.S. and Mayorga, G., *J. Soln. Chem.*, 3, 333 (1975)
- [12] Pitzer, K.S. and Mayorga, G., *J. Phys. Chem.*, 77, 2300 (1973)

THERMODYNAMICS OF SOLVENT EXTRACTION OF METALS(V) EHEHPA- $CoSO_4$ System

Li Yigui, Li Jiding, Lu Jiufang, Bao Tiezhu, Teng Teng

(Department of Chemistry and Chemical Engineering Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

The previous papers of the authors^[1-5] have shown that with modern theories of solution the extraction equilibrium distribution can be calculated by the thermodynamic models.

If the ion-association and dissociation equilibrium do not occur in the aqueous phase, it is suitable to use Pitzer's equation for the activity coefficients of the single electrolyte and to use Frank-Thomson diffuse lattice theory for the activity coefficients of the mixed electrolytes.

In this system cobalt (II) is extracted from sulphuric acid and cobalt sulphate solution at $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ by (2-ethyl-hexyl) phosphonic acid-mono-(2-ethyl-hexyl) ester (EHEHPA). Because the aqueous phase contains sulphuric acid and cobalt sulphate, it is a mixed electrolyte solution with dissociation equilibrium. Some assumptions are in need. From Pitzer's general equation, the excess Gibbs energy can be expressed as follows:

$$\begin{aligned} \frac{G^{ex}}{n_p RT} = & f(I) + \sum_j \sum_l \lambda_{jl} (z_j z_l) m_j m_l + \sum_i \sum_j \sum_l u_{ijl} m_i m_j m_l = f(I) + 2 \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca}] \\ & + (\sum m_i z_i) C_{ca} + \sum_c \sum_a m_c m_a [\theta_{ca}] + \sum_a m_a \psi_{ca} / 2 + \sum_a \sum_a' m_a m_{a'} [\theta_{aa'}] \\ & + 2 \sum_a m_a \psi_{aa'} / 2 \end{aligned}$$

where subscripts c and c' refer to the cations, while a and a' refer to the anions.

Some assumptions and approximations have been made in this paper. The simple expression of the activity coefficient for a cation M in a mixed electrolyte solution is obtained.

$$\ln \gamma_M = \frac{1}{2} z_M^2 f'(I) + 2 \sum_a m_a [B_{Ma} + (\sum m_i z_i) C_{Ma}] + \sum_c \sum_a m_c m_a [z_M^2 B'_{ca} + z_M C_{ca}]$$

The formula for the osmotic coefficient of a mixed electrolyte solution is:

$$\phi - 1 = 2 (\sum_i m_i)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} [I f'(I) - f(I)] + \sum_c \sum_a m_c m_a [B_{ca} + I B'_{ca} + 2 (\sum m_i z_i) C_{ca}] \right\}$$

The relationships for the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ aqueous solution at the extraction equilibrium are as follows:

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{Co}} &= m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{SO}_4} \\ m_{\text{H}} + 2m_{\text{Co}} &= m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2m_{\text{SO}_4} \\ \frac{m_{\text{H}} m_{\text{SO}_4} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}} &= 0.0105 \end{aligned}$$

Combining these equations with the simplified Pitzer's expression the activity coefficient and equilibrium concentrations for all ions and the osmotic coefficient can be calculated by computer. The mean relative deviation between the experimental and calculated pH values is 0.018. Our calculated results show that the simplified Pitzer's equations work very well for the metal-extraction system with dissociation equilibrium in the aqueous phase.

For the organic phase of EHEHPA- CoSO_4 extraction system, the improved Scatchard-Hildebrand model is also applicable to calculate the activity coefficients of all compounds in organic phase.