

Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系热力学平衡研究

王云燕, 彭文杰, 舒余德, 秦毅红

(中南大学 冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 为确定 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系中各固相稳定存在的 pH 范围, 运用同时平衡原理和质量平衡原理对 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系进行了热力学分析和计算, 在此基础上绘制了 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系在 25 ℃时的各种沉淀物的平衡浓度对数-pH 图, 确定了各种固相沉淀物稳定存在的 pH 值范围. 结果表明: 溶液中铋离子和氯离子(硝酸根离子)的浓度及溶液的 pH 值是影响各固相稳定存在的重要参数. 由热力学图可得出: 可以直接从溶液中沉淀得到 Bi₂O₃; 要得到高纯度的 BiOCl 或 BiONO₃ 必须严格控制溶液的 pH 范围. 这为铋的湿法冶金过程和化工产品的湿法生产过程提供了理论依据.

关键词: Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系; 热力学平衡; Bi₂O₃; BiOCl; BiONO₃

中图分类号: O642.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9792(2001)02-0139-03

在 Bi-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系中, 如果没有强氧化剂, 铋主要以 Bi(III) 的形式存在, 所以研究铋在溶液中的热力学问题时, 只考虑了 Bi(III) 与各种固相的平衡情况. 对于 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系的热力学, W. L. Miller 最早对该体系中水解问题进行了探讨, W. Jacobs 和 G. Waris 等在其工作基础上进一步确定出水解产物及其性质和水解过程^[1]. 唐谟堂^[2]也对三氯化铋水解体系的热力学平衡进行了初步的研究, 考察了该体系中铋的总浓度 [Bi]_T 与氯的总浓度 [Cl]_T 之间的关系以及铋的总浓度与其它金属离子的总浓度 [Me]_T 的关系等. 关于 Bi(III)-NO₃⁻-H₂O 体系热力学平衡的研究尚未见报道, 为此, 作者根据同时平衡和质量平衡原理^[3,4], 通过建立适当的数学模型, 求解方程并绘制出 Bi(III)-Cl⁻-H₂O 体系和 Bi(III)-NO₃⁻-H₂O 体系中各种沉淀物与溶液平衡时的浓度对数-pH 图, 从而确定各固相稳定存在的 pH 范围.

1 数学模型

根据同时平衡原理和质量平衡原理, 得到溶液中各离子浓度及溶液与各沉淀物的平衡方程.

设 β_i, β'_j, β'' 分别为 Bi³⁺-Cl⁻, Bi³⁺-OH⁻,

Bi³⁺-NO₃⁻ 的配合常数; K₁, K₂, K₃ 分别为 BiOCl, BiO⁺, Bi₂O₃ 的平衡常数; K_{sp}, K'_{sp} 分别为 Bi(OH)₃, BiOOH 的离解常数^[5-7]; c⁰(Bi³⁺), c⁰(Cl⁻), c⁰(NO₃⁻) 分别为 Bi³⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 的初始浓度; [离子]_T 为含该“离子”物质的总浓度.

1.1 Bi(III)-Cl⁻-H₂O 体系

1.1.1 溶液中各离子的总浓度

$$[\text{BiCl}]_T = [\text{Bi}^{3+}] \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \quad (1)$$

$$[\text{BiOH}]_T = [\text{Bi}^{3+}] \sum_{j=1}^4 \beta'_j [\text{OH}^-]^j \quad (2)$$

$$[\text{Bi}]_T = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{BiCl}]_T + [\text{BiOH}]_T + [\text{BiO}^+] =$$

$$[\text{Bi}^{3+}] \left\{ 1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i [\text{Cl}^-]^i + \sum_{j=1}^4 \beta'_j [\text{OH}^-]^j + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (3)$$

$$[\text{Cl}]_T = [\text{Cl}^-] + [\text{Bi}^{3+}] \sum_{i=1}^6 i \beta_i [\text{Cl}^-]^i \quad (4)$$

1.1.2 溶液与各沉淀物的平衡

a. 溶液-BiOCl 的平衡:

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} \left\{ \sum_{i=1}^6 (1-i) \beta_i [\text{Cl}^-]^i + \sum_{j=1}^4 \beta'_j [\text{OH}^-]^j + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} - 1 \right\} - [\text{Cl}^-]^2 + (c^0(\text{Cl}^-) - c^0(\text{Bi}^{3+})) [\text{Cl}^-] = 0 \quad (5)$$

b. 溶液-Bi₂O₃ 的平衡:

$$[\text{Cl}^-] + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_3^{1/2}} \sum_{i=1}^6 i\beta_i [\text{Cl}^-]^i - c^0(\text{Cl}^-) = 0 \quad (6)$$

c. 溶液-Bi(OH)₃ 的平衡:

$$[\text{Cl}^-] + \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} \sum_{i=1}^6 i\beta_i [\text{Cl}^-]^i - c^0(\text{Cl}^-) = 0 \quad (7)$$

d. 溶液-BiOOH 的平衡:

$$[\text{Cl}^-] + \frac{K_{sp}'}{[\text{OH}^-]^3} \sum_{i=1}^6 i\beta_i [\text{Cl}^-]^i - c^0(\text{Cl}^-) = 0 \quad (8)$$

1.2 Bi(III)-NO₃-H₂O 体系

1.2.1 溶液中各离子的总浓度

$$[\text{BiOH}]_T = [\text{Bi}^{3+}] \sum_{j=1}^4 \beta_j [\text{OH}^-]^j \quad (9)$$

$$[\text{BiNO}_3]_T = \beta'' [\text{Bi}^{3+}] [\text{NO}_3^-] \quad (10)$$

$$[\text{Bi}]_T = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{BiNO}_3]_T + [\text{BiOH}]_T + [\text{BiO}^+] =$$

$$[\text{Bi}^{3+}] \left\{ 1 + \sum_{j=1}^4 \beta_j [\text{OH}^-]^j + \beta'' [\text{NO}_3^-] + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\} \quad (11)$$

$$[\text{NO}_3]_T = [\text{NO}_3^-] + [\text{Bi}^{3+}] \beta'' [\text{NO}_3^-] \quad (12)$$

1.2.2 溶液与各沉淀物的平衡

a. 溶液-BiONO₃ 的平衡:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1} \left\{ 1 + \sum_{j=1}^4 \beta_j [\text{OH}^-]^j + \frac{K_2}{[\text{H}^+]^2} \right\} - [\text{NO}_3^-]^2 + (c^0(\text{NO}_3^-) - c^0(\text{Bi}^{3+})) [\text{NO}_3^-] = 0 \quad (13)$$

b. 溶液-Bi₂O₃ 的平衡:

$$\frac{[\text{H}^+]^3}{K_3^{1/2}} \beta'' [\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_3^-] - c^0(\text{NO}_3^-) = 0 \quad (14)$$

c. 溶液-Bi(OH)₃ 的平衡:

$$[\text{NO}_3^-] + \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^3} \beta'' [\text{NO}_3^-] - c^0(\text{NO}_3^-) = 0 \quad (15)$$

d. 溶液-BiOOH 的平衡:

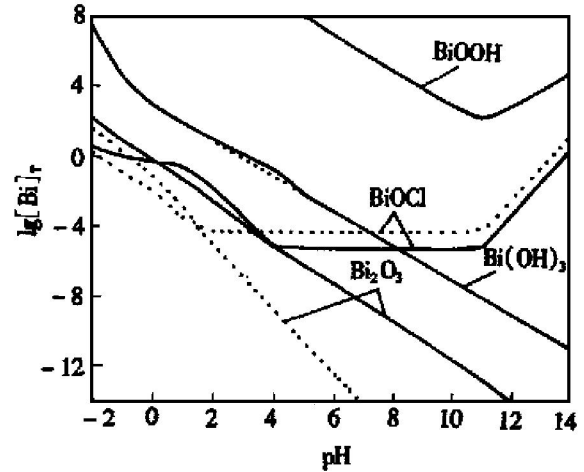
$$[\text{NO}_3^-] + \frac{K_{sp}'}{[\text{OH}^-]^3} \beta'' [\text{NO}_3^-] - c^0(\text{NO}_3^-) = 0 \quad (16)$$

在已知 $c^0(\text{Bi}^{3+})$, $c^0(\text{Cl}^-)$ 的情况下, 给定一个 pH 值, 解方程(5)~(8) 便可求出溶液中 $[\text{Cl}^-]$, 由 $[\text{Cl}^-]$ 可求出 $[\text{Bi}^{3+}]$, 把 $[\text{Cl}^-]$, $[\text{Bi}^{3+}]$ 及 $[\text{H}^+]$ 代入(1)~(4) 式可分别求出 $[\text{BiCl}]_T$, $[\text{BiOH}]_T$, $[\text{Bi}]_T$ 和 $[\text{Cl}^-]_T$. 同理, 在已知 $c^0(\text{Bi}^{3+})$, $c^0(\text{NO}_3^-)$ 的情况下可分别求出 $[\text{BiNO}_3]_T$, $[\text{BiOH}]_T$, $[\text{Bi}]_T$ 和 $[\text{NO}_3^-]_T$.

2 结果与讨论

通过解方程(4)~(8) 和(13)~(16) 可分别绘制

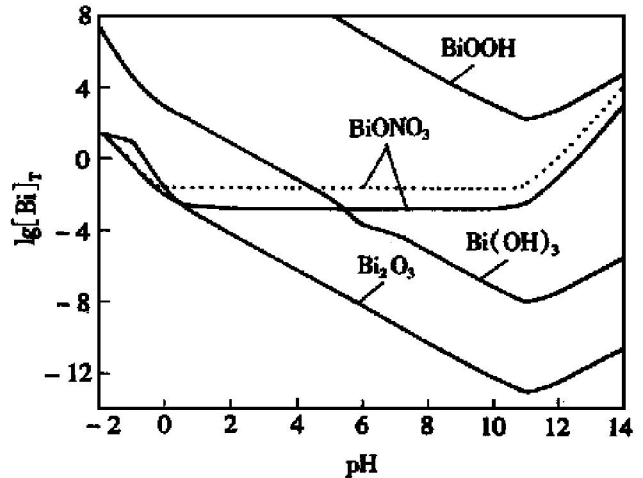
出固相 BiOCl(BiONO₃), Bi₂O₃, Bi(OH)₃, BiOOH 与溶液平衡时溶液中总铋离子浓度对数-pH 的关系图, 如图 1 和图 2 所示.



1~4- $c^0(\text{Cl}^-) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

5~7- $c^0(\text{Cl}^-) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 Bi(III)-Cl⁻-H₂O 体系的浓度对数-pH 图



1~4- $c^0(\text{Bi}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^0(\text{NO}_3^-) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

5,6- $c^0(\text{Bi}^{3+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^0(\text{NO}_3^-) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 Bi(III)-NO₃⁻-H₂O 体系浓度对数-pH 图

由图 1 可见, 在 Bi₂O₃, BiOCl, Bi(OH)₃, BiOOH 这 4 种固相中, Bi₂O₃ 的稳定区最大, BiOOH 的稳定区最小, 且 Bi₂O₃ 的稳定区几乎包括了 BiOCl, Bi(OH)₃, BiOOH 的稳定区, 因此, 从热力学角度上讲, 可以直接从溶液中沉淀出 Bi₂O₃. 但在实际中常常得到的是 Bi(OH)₃. 因此, 从动力学上讲, 也可能先生成 BiOCl 和 Bi(OH)₃, 然后转化为 Bi₂O₃. 如果要直接从溶液中沉淀出 Bi₂O₃, 转化程度可能严重影响到 Bi₂O₃ 的纯度, 实际产物很可能是 Bi₂O₃, BiOCl 和 Bi(OH)₃ 的混合物, 所以要得到纯度较高的 Bi₂O₃ 必须严格控制好生产工艺条件, 使生成的 BiOCl 和 Bi(OH)₃ 脱水、脱氯转化为 Bi₂O₃, 并且采用较低的总氯浓度. 因为总氯浓度的降低, 可以进一步增大 Bi₂O₃ 的稳定区, 而

不影响 BiOCl 和 Bi(OH)₃ 与溶液的平衡, 有利于 Bi₂O₃ 的直接生成. 另外, 要得到 BiOCl 就必须严格控制溶液的 pH 值. 因为在 pH 较低值时, 不论总氯浓度对 BiOCl 和 Bi₂O₃ 的影响怎样, BiOCl 的生成所要求的 pH 值比 Bi₂O₃ 的更低.

由图 2 可知: 在这 4 种固体物质中 Bi₂O₃ 的稳定存在区最大. 从热力学角度上考虑, 溶液的 pH 值发生变化时, 与溶液平衡的固体为 Bi₂O₃, 即使生成了 Bi(OH)₃ 和 BiOOH, 也会转化为 Bi₂O₃. 但从动力学角度上来讲, 随着 pH 值的增大, 虽然生成 Bi₂O₃ 比生成 Bi(OH)₃ 和 BiONO₃ 的趋势大, 但 Bi₂O₃ 是 Bi(OH)₃ 进一步脱水, BiONO₃ 进一步脱硝酸根形成的, 所以, 在很宽的 pH 值范围内有可能沉淀为 Bi₂O₃, Bi(OH)₃ 和 BiONO₃ 的混合物. 此外, 如果严格控制溶液的 pH 值, 也可以直接从溶液中沉淀出 BiONO₃. 铋离子、硝酸根离子浓度的变化对 Bi(OH)₃, BiOOH, Bi₂O₃ 与溶液的平衡移动几乎不产生影响.

作者进行的铋系列化合物的制备研究结果与以上的热力学分析结果完全吻合^[8], 表明以上热力学平衡的分析对实际生产有指导意义.

3 结 论

a. 绘制的 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系在 25 °C 时的各种沉淀物浓度对数-pH 图直观明确地示出了各种固相的稳定存在区.

b. Bi₂O₃ 的稳定区最大, 几乎包括了

BiOCl(BiONO₃), Bi(OH)₃, BiOOH 的稳定区. 故可以直接从 Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O 体系中沉淀出 Bi₂O₃.

c. 总氯(硝酸根)浓度对 Bi₂O₃, BiOCl(BiONO₃) 与溶液的平衡有明显影响, 但对 Bi(OH)₃, BiOOH 与溶液的平衡没有影响.

d. BiOOH 的稳定区很小, 在实际中可以不考虑 BiOOH 的生成.

e. 当 pH 值较低时, BiOCl 优先于 Bi₂O₃ 沉淀, 要得到 BiOCl 必须控制在低 pH 值范围. 若要从溶液中直接沉淀获得较高纯度的 BiONO₃, 则必须严格控制溶液的 pH 值.

参考文献:

- [1] 石西昌. 铋基复合阻燃剂制备新工艺及应用基础研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程系, 1996.
- [2] 唐谟堂. 三氯化铋水解体系的热力学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(1): 45-51.
- [3] 郑国渠, 唐谟堂, 赵天从. 氯盐体系中铋湿法冶金的基础理论研究[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(1): 34-36.
- [4] 傅崇说, 郑蒂基. Cu-NH₃-H₂O 系热力学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1979, 20(1): 37-42.
- [5] 张传福, 谭鹏夫. 第 VA 族元素物理化学数据手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993.
- [6] Allen J B, Roger P, Joseph J. Standard potentials in aqueous solution [M]. New York: Marcel Dekker Press, 1985.
- [7] 姚允斌, 解 涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [8] 王云燕. 金属铋部分化工产品的制备及热力学研究[D]. 中南大学冶金科学与工程系, 1999.

Thermodynamic equilibrium study of Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O system

WANG Yur-yan, PENG Weir-jie, SHU Yur-de, QIN Yir-hong

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

Abstract: In order to identify the pH ranges of the stabilization zone of each solid in Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O system, the concentration balance principle and mass balance principle were applied to the thermodynamic analysis and calculation of Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O system, based on which the diagrams of the logarithm of equilibrium concentration of series precipitation at 25 °C pH of Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O system were drawn, and the stable existing regions were analyzed and studied. The results show that $c^0(\text{Bi}^{3+})$, $c^0(\text{Cl}^-)$, $c^0(\text{NO}_3^-)$ and pH were the important factors to the stabilization zone of each solid. From thermodynamic diagrams it could be seen that Bi₂O₃ can be obtained from the solution directly, and if we want to get highly purified BiOCl or BiONO₃ the pH ranges must be controlled strictly. which provides an important theory basis for the process of the hydrometallurgy and hydrometallurgical production of chemical products of metal bismuth.

Key words: Bi(III)-X(Cl⁻, NO₃⁻)-H₂O system; thermodynamics equilibrium; Bi₂O₃; BiOCl; BiONO₃