

金属溶剂萃取的热力学研究

VI. 三辛胺- UO_2Cl_2 - HCl 体系萃取热力学平衡常数的测定

陆九芳 周序南* 李以圭 滕 藤

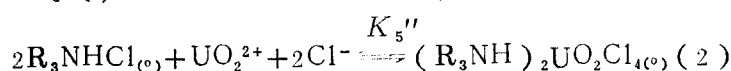
(清华大学化学化工系, 北京)

本文研究了0.69, 0.92及1.15M三辛胺-甲苯溶液从盐酸介质中对氯化铀酰的萃取。通过实验及热力学计算, 求出参加萃取反应的各组分的浓度及活度系数, 从而得出了三辛胺萃取盐酸和氯化铀酰的热力学平衡常数。其值分别为: $K_4 = 1.46 \times 10^3$, $K_5 = (2.48 - 3.79) \times 10^5$ 。

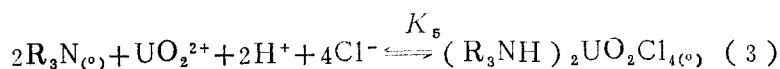
关键词 萃取热力学平衡常数, 活度, 活度系数。

众所周知, 欲描述萃取反应的平衡状态, 应采用以活度表示的平衡常数, 即萃取热力学平衡常数 K_a 。但由于活度系数的测定和计算比较困难, 人们有时只得假定各组分的活度系数为1, 而采用以浓度表示的表观平衡常数 K_c 。然而由于活度系数的变化, K_c 值将随着条件不同而改变。有关萃取热力学平衡常数的报道迄今并不多见。

关于三正辛胺对氯化铀酰的萃取, 已有过不少研究^[1-4]。一般认为萃取的机构为:



将上面两式合并, 可得:



式中 R_3N 表示三正辛胺 $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]$ 分子, 但未见到关于萃取热力学平衡常数的报道。

Li等^[5-6]研究了某些萃取反应的热力学, 并测定了热力学平衡常数。我们对该方法作了一些改进, 并应用到三辛胺萃取氯化铀酰这样一种有两个萃合物的体系。

一、实验部分

1. 试剂 三辛胺, 实验试剂, 用减压蒸馏法提纯; 甲苯, 分析纯, 用浓硫酸洗涤并进

1985年3月12日收到。

• 现在湖南大学化学化工系工作。

行分馏以纯化;氯化铀酰,用分析纯 U_3O_8 溶于含有双氧水的盐酸中,蒸干后即得。

2. 分析方法 用重铬酸钾容量法测定铀,用pH滴定法测定酸度,并用Gran法^[7]计算滴定终点;用SP-2305型气相色谱仪按液上空间法测定有机相中甲苯分压;用YS-2A型微库仑仪用Karl Fischer法测定有机相中水的含量;用比重瓶法测定两相比重。

3. 实验步骤 分别取三辛胺-甲苯溶液(三辛胺浓度分别为0.69, 0.92, 及1.15M)和 UO_2Cl_2 的HCl溶液各7ml,放入带磨口塞的离心试管中,在 $25 \pm 0.2^\circ C$ 下振荡60min,离心分相,测定两相中铀和酸的浓度及比重、有机相中水含量及甲苯的分压。预试验的结果表明,振荡50min即可保证体系达到平衡。

二、计算方法

1. 水相中电解质活度系数的计算

由于本体系中水相为HCl- UO_2Cl_2 混合电解质溶液,故采用改进的Frank-Thompson公式进行计算^[8]。对本体系所得出的公式如下:

$$\ln \gamma_{\pm UO_2Cl_2} = \ln \gamma_{\pm UO_2Cl_2(0)} + \frac{2}{3} \frac{m_{H^+}}{m_{H^+} + m_{UO_2^{2+}}} (\ln \gamma_{\pm HCl(0)} - \frac{1}{2} \ln \gamma_{\pm UO_2Cl_2(0)}) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_{\pm HCl} = \ln \gamma_{\pm HCl(0)} + \frac{1}{2} \frac{m_{UO_2^{2+}}}{m_{H^+} + m_{UO_2^{2+}}} (\frac{1}{2} \ln \gamma_{\pm UO_2Cl_2(0)} - \ln \gamma_{\pm HCl(0)}) \quad (5)$$

上式中 $\gamma_{\pm i}$ 表示电解质的平均活度系数; m_i 表示组分 i 的重量摩尔浓度,其值可由测出的体积摩尔浓度及比重而求出; $\gamma_{\pm i(0)}$ 表示在组分 i 的单一电解质溶液中,离子强度与混合电解质溶液的离子强度相一致时的 i 组分的活度系数,其值可由Pitzer公式求出^[9,10]。

2. 有机相中各组分活度系数的计算

由式(1)和(3)可知,此萃取体系中有两种萃合物,故有机相中有五个组分。我们以右下标1表示 H_2O ;2表示稀释剂甲苯;3表示萃取剂 R_3N ;4表示萃合物 R_3NHCl ;5表示萃合物 $(R_3NH)_2UO_2Cl_4$ 。并以 X_i 表示各组分的摩尔分数,以 f_i 表示它们的活度系数,以纯态为参考态。

(1) 水的活度系数 本文假定水在有机相中以自由水的形态存在,故当萃取达到平衡时水在两相中的化学位相等,因而在两相中的活度也应相等, $a_{1(0)} = a_{1(o)}$,水在两相中的活度可由式 $\ln a_1 = -0.018 \sum_i \nu_i m_i \phi_i$ 求出,式中 i 表示混合电解质溶液中电解质的种

类, ν_i 为电解质 i 电离出的正、负离子数的和, ϕ_i 为渗透系数,也由Pitzer公式求出。

(2) 甲苯的活度系数 由于在常压及 $25^\circ C$ 条件下,甲苯的蒸气压较低,因此认为在有机相上方的平衡气相中可近似地用分压代替逸度,而分压又与测出的色谱峰面积成正比,故甲苯在液相中的活度为

$$\alpha_{2液} = \frac{P_2}{P_2^0} = \frac{A_2}{A_2^0} \quad (6)$$

式中 P_2^0 及 P_2 为纯甲苯及有机相中甲苯的蒸气压, A_2^0 及 A_2 为用气相色谱仪测出的相应的

甲苯峰面积。这样, 由于 X_2 可算出, 故 f_2 亦可求出。

(3) 三辛胺的活度系数 由式(1)及(3)可写出相应的热力学平衡常数

$$K_4 = \frac{x_4 f_4}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}} - \gamma_{\pm \text{HCl}}^2 x_3 f_3} = K'_4 \frac{f_4}{f_3} \quad (7)$$

$$K_5 = \frac{x_5 f_5}{m_{\text{UO}_2^2} + m_{\text{H}}^2 + m_{\text{Cl}}^4 - \gamma_{\pm \text{UO}_2 \text{Cl}_2}^2 \gamma_{\pm \text{HCl}}^2 x_3^2 f_3^2} = K'_5 \frac{f_5}{f_3^2} \quad (8)$$

式中电解质的活度系数以无限稀释为参考态; 有机相中各组分以纯态为参考态;

$$K'_4 = \frac{x_4}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}} - \gamma_{\pm \text{HCl}}^2 x_3}$$

$$K'_5 = \frac{x_5}{m_{\text{UO}_2^2} + m_{\text{H}}^2 + m_{\text{Cl}}^4 - \gamma_{\pm \text{UO}_2 \text{Cl}_2}^2 \gamma_{\pm \text{HCl}}^2 x_3^2}$$

对式(7)和(8)取对数并微分之, 得

$$d \ln K'_4 + d \ln f_4 - d \ln f_3 = 0$$

$$d \ln K'_5 + d \ln f_5 - 2 d \ln f_3 = 0$$

将此二式与五组分所满足的Gibbs-Duhem公式 $\sum_i x_i d \ln f_i = 0$ 联立, 并以 $x_5 = 0$ 为积分

下限进行积分, 可得

$$\ln f_3 = \ln f_3^*(x_5 = 0) + \int_{x_5 = 0} \frac{x_4}{x_3 + x_4 + 2x_5} d \ln K'_4 + \int_{x_5 = 0} \frac{x_5}{x_3 + x_4 + 2x_5} d \ln K'_5$$

$$- \int_{x_5 = 0} \frac{x_1}{x_3 + x_4 + 2x_5} d \ln f_1 - \int_{x_5 = 0} \frac{x_2}{x_3 + x_4 + 2x_5} d \ln f_2 \quad (9)$$

式中 $\ln f_3^*(x_5 = 0)$ 由一组三辛胺-甲苯萃取HCl的实验及四组分体系的Gibbs-Duhem公式得出,

$$\ln f_3^*(x_5 = 0) = \ln f_3^{**}(x_4^* = 0) + \int_{x_4^* = 0} \frac{x_4^*}{x_3^* + x_4^*} d \ln K_4^* - \int_{x_4^* = 0} \frac{x_1^*}{x_3^* + x_4^*} d \ln f_1^*$$

$$- \int_{x_4^* = 0} \frac{x_2^*}{x_3^* + x_4^*} d \ln f_2^* \quad (10)$$

式中 $\ln f_3^{**}(x_4^* = 0)$ 可由三辛胺-甲苯二组分体系的气相色谱数据及Gibbs-Duhem公式得出。

$$\ln f_3^{**}(x_4^* = 0) = - \int_{x_2^{**} = 0}^{x_2^{**}} \frac{x_2^{**}}{x_3^{**}} d \ln f_2^{**} \quad (11)$$

这样, 综合式(9)、(10)和(11), 即得出 f_3 。

(4) 萃合物 R_2NHCl 的活度系数 与 f_3 的推导过程相似, 可得出 f_4 的表达式为:

$$\ln f_4 = \int_{x_4^* = 1} \frac{x_3^{**}}{x_3^{**} + x_4^{**}} d \ln K'_4 - \int_{x_4^{**} = 1} \frac{x_1^{**}}{x_3^{**} + x_4^{**}} d \ln f_1^{**} - \int_{x_2^* = 0} \frac{x_3^*}{x_3^* + x_4^*}$$

$$d \ln K'_4 - \int_{x_2^* = 0} \frac{x_1^*}{x_3^* + x_4^*} d \ln f_1^* - \int_{x_2^* = 0} \frac{x_2^*}{x_3^* + x_4^*} d \ln f_2^* - \int_{x_5 = 0} \frac{x_3 + 2x_5}{x_3 + x_4 + 2x_5} d \ln K'_4$$

$$+ \int_{x_5=0} \frac{x_5}{x_3+x_4+2x_5} d\ln K'_5 - \int_{x_5=0} \frac{x_1}{x_3+x_4+2x_5} d\ln f_1 - \int_{x_5=0} \frac{x_2}{x_3+x_4+2x_5} d\ln f_2 \quad (12)$$

式中前两项由 H_2O -三辛胺- HCl 三组分实验求出, 第3—5项由 H_2O -三辛胺-甲苯- HCl 四组分实验求出, 后四项由五组分实验求出。

(5) 萃合物 $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ 的活度系数 与(9)式相似, 可得

$$\begin{aligned} \ln f_5 = \ln f_5^{\Delta} \bigg|_{x_5=0} &- \int_{x_5=0} \frac{2x_1}{x_3+x_4+2x_5} d\ln f_1 - \int_{x_5=0} \frac{2x_2}{x_3+x_4+2x_5} d\ln f_2 \\ &+ \int_{x_5=0} \frac{2x_4}{x_3+x_4+2x_5} d\ln K'_4 - \int_{x_5=0} \frac{x_3+x_4}{x_3+x_4+2x_5} d\ln K'_5 \quad (13) \end{aligned}$$

式中后四项由图解积分法求出。若金属萃合物的活度系数以无限稀释为参考态并以 f_5^{Δ} 表示, 则 $\ln f_5^{\Delta}(x_5=0) = 0$, $\ln f_5$ 即式(13)中后四项之和。由热力学可知, 当 T, P 一定时, $\ln f_5$ 与 $\ln f_5^{\Delta}$ 仅差一常数, 此即为式(13)中的第一项, 它可由计算机通过最小二乘法寻优而求出, 故 f_5 亦得出。

这样, 即可按式(7)和式(8)求出 K_4 和 K_5 , 而 $K_5'' = \frac{K_5}{K_4^2}$, 故 K_5'' 也可求出。

三、结果与讨论

表1—3中列出了0.69、0.92及1.15 M 三辛胺-甲苯萃取 UO_2Cl_2 的实验结果。由表中可看出, 对于上述的三辛胺-甲苯体系, 三辛胺对 HCl 的萃取热力学平衡常数均为 1.46×10^3 , 而对 UO_2Cl_2 的萃取热力学平衡常数为 $(2.48-3.80) \times 10^5$ 。

尽管本工作中原始三辛胺有三种浓度, 铀浓度由很低变到 $\sim 5M$, 在铀浓度最高时有机相中自由萃取剂浓度几乎近于零, 但三组分别计算所得出的 K_4 值仍是互相一致, 这充分说明了这种按照热力学原理进行的计算过程的可靠性。联系到文献[5,6]的结果, 我们认为: 这种计算过程也适用于其他萃取体系。

原始三辛胺浓度变化时 K_5 值稍有变化, 这可能是由于实验的误差, 也可能是由于铀的萃取过程较复杂, 它尚包括了盐酸的萃取及络离子形成等过程, 萃合物结构也可能有变化等原因所引起的。

表 1 0.69 M 三辛胺-甲苯从 HCl 中萃取 UO_2Cl_2 的热力学平衡常数 (25°C)

$m_{\text{UO}_2^{2+}},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{H}^+},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{Cl}^-},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$\gamma_{\pm \text{UO}_2\text{Cl}_2}$	$\gamma_{\pm \text{HCl}}$	x_1	f_1	x_2	f_2	x_3	f_3	x_4	f_4	x_5	f_5	$K_4 \times 10^3$	$K_5 \times 10^5$	K_5''
1.02	0.0245	2.05	0.626	1.04	0.0102	92.0	0.897	1.11	0.0111	0.177	0.0805	1.92	0.00110	4.00	1.47	3.84	0.177
1.24	0.0227	2.49	0.601	1.17	0.0103	90.2	0.898	1.11	8.81×10^{-3}	0.158	0.0797	1.95	0.00273	3.94	1.47	3.82	0.177
1.52	0.0209	3.06	0.789	1.37	0.0103	87.5	0.902	1.11	5.52×10^{-3}	0.153	0.0750	1.97	0.00693	3.87	1.45	3.73	0.177
2.02	0.0192	4.07	0.992	1.84	0.0104	82.2	0.913	1.11	2.14×10^{-3}	0.135	0.0560	1.99	0.0187	3.81	1.47	3.81	0.176
2.59	0.0202	5.21	1.26	2.60	0.0106	76.3	0.924	1.11	5.11×10^{-4}	0.130	0.0342	2.01	0.0310	3.74	1.45	3.77	0.179
3.23	0.0184	6.46	1.54	3.78	0.0107	70.5	0.931	1.11	1.31×10^{-4}	0.124	0.0198	2.02	0.0387	3.62	1.47	3.82	0.177
3.91	0.0151	7.84	1.81	5.65	0.0107	65.3	0.934	1.11	3.83×10^{-5}	0.117	0.0121	2.03	0.0428	3.53	1.46	3.79	0.178
4.49	0.00875	8.99	1.93	7.86	0.0108	61.6	0.936	1.11	2.56×10^{-5}	0.100	0.00885	2.04	0.0445	3.39	1.45	3.75	0.178

平均值 $\bar{K}_4 = 1.46 \times 10^3$; $\bar{K}_5 = 3.79 \times 10^5$; $\bar{K}_5'' = 0.177$.
 标准偏差 $\sigma_{K_4} = 0.9$; $\sigma_{K_5} = 3.8 \times 10^3$; $\sigma_{K_5''} = 9.2 \times 10^{-4}$; $\left(\sigma_K = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n K_i^2 - n\bar{K}^2}{n-1}}\right)$.

表 2 0.92 M 三辛胺-甲苯从 HCl 中萃取 UO_2Cl_2 的热力学平衡常数 (25°C)

$m_{\text{UO}_2^{2+}},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{H}^+},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{Cl}^-},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$\gamma_{\pm \text{UO}_2\text{Cl}_2}$	$\gamma_{\pm \text{HCl}}$	x_1	f_1	x_2	f_2	x_3	f_3	x_4	f_4	x_5	f_5	$K_4 \times 10^3$	$K_5 \times 10^5$	K_5''
0.305	0.143	0.752	0.514	0.780	0.0106	92.5	0.851	1.12	0.0132	0.188	0.125	1.86	4.92×10^{-5}	3.62	1.47	3.03	0.140
0.510	0.0897	1.11	0.530	0.830	0.0106	91.6	0.851	1.11	0.0129	0.183	0.125	1.88	2.01×10^{-5}	3.58	1.47	3.08	0.142
0.696	0.0623	1.45	0.558	0.895	0.0106	90.5	0.851	1.11	0.0127	0.177	0.125	1.89	5.63×10^{-4}	3.53	1.44	3.00	0.145
1.09	0.0355	2.21	0.649	1.08	0.0107	87.8	0.854	1.11	0.0102	0.172	0.122	1.90	3.16×10^{-4}	3.48	1.47	3.02	0.140
1.28	0.0360	2.60	0.710	1.20	0.0107	86.0	0.857	1.11	7.80×10^{-3}	0.153	0.119	1.93	6.59×10^{-3}	3.43	1.46	3.05	0.143
1.53	0.0716	3.13	0.814	1.41	0.0108	83.3	0.864	1.11	2.19×10^{-3}	0.148	0.109	1.94	0.0149	3.38	1.45	2.99	0.142
2.03	0.0590	4.12	1.02	1.89	0.0110	77.9	0.879	1.11	9.06×10^{-4}	0.130	0.0757	1.95	0.0332	3.33	1.46	3.03	0.142
2.73	0.0459	5.51	1.34	2.86	0.0112	70.9	0.895	1.11	2.11×10^{-4}	0.125	0.0401	1.97	0.0527	3.31	1.46	2.98	0.140
3.32	0.0429	6.68	1.61	4.05	0.0113	65.9	0.903	1.11	5.96×10^{-5}	0.119	0.0243	1.98	0.0613	3.24	1.45	2.96	0.141
3.97	0.0163	7.86	1.83	5.85	0.0113	61.5	0.907	1.11	4.33×10^{-5}	0.112	0.0158	1.98	0.0659	3.19	1.45	2.94	0.140
4.66	0.00548	9.33	1.95	8.63	0.0113	57.9	0.909	1.11	4.27×10^{-5}	0.0957	0.0113	1.99	0.0683	3.13	1.45	2.94	0.140

平均值: $\bar{K}_4 = 1.46 \times 10^3$; $\bar{K}_5 = 3.00 \times 10^5$; $\bar{K}_5'' = 0.141$.
 标准偏差: $\sigma_{K_4} = 10$; $\sigma_{K_5} = 4.5 \times 10^3$; $\sigma_{K_5''} = 61. \times 10^{-3}$.

表 3 1.15M 三辛胺-甲苯从 HCl 中萃取 UO_2Cl_2 的热力学平衡常数 (25℃)

$m_{\text{UO}_2^{2+}},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{H}^+},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$m_{\text{Cl}^-},$ $\text{mol/kgH}_2\text{O}$	$\gamma_{\pm\text{UO}_2\text{Cl}_2}$	$\gamma_{\pm\text{HCl}}$	x_1	f_1	x_2	f_2	x_3	f_3	x_4	f_4	x_5	f_5	$K_4 \times 10^3 K_5 \times 10^5$	K'' K_5	
0.309	0.160	0.777	0.516	0.784	0.0110	88.9	0.795	1.12	0.0154	0.189	0.179	1.89	9.41×10^{-5}	3.32	1.45	2.51	0.119
0.532	0.0989	1.16	0.535	0.841	0.0110	87.9	0.795	1.12	0.0149	0.184	0.178	1.81	4.12×10^{-4}	3.29	1.47	2.47	0.114
0.707	0.0744	1.49	0.563	0.903	0.0110	87.0	0.796	1.12	0.0140	0.177	0.178	1.82	1.06×10^{-3}	3.25	1.47	2.48	0.115
1.10	0.0465	2.24	0.656	1.09	0.0111	84.2	0.799	1.12	0.0102	0.172	0.173	1.83	5.75×10^{-3}	3.21	1.47	2.48	0.115
1.28	0.0469	2.60	0.713	1.21	0.0112	82.4	0.804	1.12	7.80×10^{-3}	0.153	0.166	1.85	0.0112	3.18	1.47	2.53	0.117
1.52	0.0891	3.14	0.819	1.42	0.0113	79.5	0.814	1.12	2.31×10^{-3}	0.147	0.149	1.86	0.0236	3.14	1.47	2.48	0.115
2.00	0.0776	4.09	1.02	1.88	0.0116	73.9	0.834	1.12	9.22×10^{-4}	0.130	0.104	1.87	0.0495	3.11	1.46	2.48	0.116
2.70	0.0557	5.46	1.33	2.82	0.0119	66.9	0.856	1.12	2.35×10^{-4}	0.124	0.0546	1.88	0.0771	3.09	1.46	2.47	0.116
3.34	0.0420	6.72	1.62	4.10	0.0120	61.8	0.866	1.11	7.44×10^{-5}	0.118	0.0321	1.89	0.0895	3.05	1.46	2.48	0.116
4.00	0.0135	8.02	1.83	5.96	0.0121	57.5	0.871	1.11	6.37×10^{-5}	0.111	0.0209	1.89	0.0955	3.02	1.45	2.48	0.118
4.97	0.00311	9.93	1.95	10.2	0.0121	53.4	0.874	1.11	5.95×10^{-5}	0.0946	0.0139	1.89	0.0997	2.98	1.45	2.47	0.117

平均值 $\bar{K}_4 = 1.46 \times 10^3$; $\bar{K}_5 = 2.48 \times 10^5$; $\bar{K}_5'' = 0.116$.
 标准偏差 $\sigma_{K_4} = 8.7$ $\sigma_{K_5} = 1.9 \times 10^3$ $\sigma_{K_5''} = 1.5 \times 10^{-3}$.

参考文献

- [1] Sato, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1461 (1966).
- [2] 大西宽, 分析化学 (日文), 18, 592 (1969).
- [3] Harada, M. et al., *C. A.*, 86, 168463n (1976).
- [4] Шимидт, В. С. и др., *Радиохимия*, 16, 580 (1974).
- [5] Li, Y. G. et al., *Hydrometallurgy*, 8, 273 (1982).
- [6] 李总成等, 稀有金属(国外版), 2(1), 43(1983).
- [7] Rossotti, F. J. C. et al., *J. Chem. Educ.*, 42, 375(1965).
- [8] Teng, T. et al., *Hydrometallurgy*, 10, 69 (1983).
- [9] Pitzer, K. S. et al., *J. Phys. Chem.*, 77, 2300(1973).
- [10] Pitzer, K. S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Edited by R. M. Pytkowicz Vol. 1, p. 157, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1979.

INVESTIGATION ON THERMODYNAMICS OF SOLVENT EXTRACTION OF METALS

VI. DETERMINATION OF THERMODYNAMIC EXTRACTION EQUILIBRIUM CONSTANTS IN TOA- UO_2Cl_2 -HCl SYSTEM

LU JIUFANG ZHOU XUNAN LI YIGUI TENG TENG

(Department of Chemical Engineering, Qinghui University, Beijing)

ABSTRACT

The extraction of UO_2Cl_2 from HCl solution with 30%, 40% and 50% (V/V) trioctyl amine-toluene is studied. The activity coefficients of HCl and UO_2Cl_2 in aqueous phase are calculated by Pitzer's equation and improved Frank-Thompson's equation. The activity coefficients of each compound in organic phase are obtained as follows: water—by Karl Fischer titration method and Pitzer's equation; diluent—by head space method; extractant and extracted compounds—by thermodynamic method. From the data obtained, the extraction thermodynamic equilibrium constants are calculated to be 1.46×10^3 and $(2.48-3.79) \times 10^5$ for HCl and UO_2Cl_2 respectively.

Key words Thermodynamic extraction equilibrium constant, Activity, Activity coefficient.