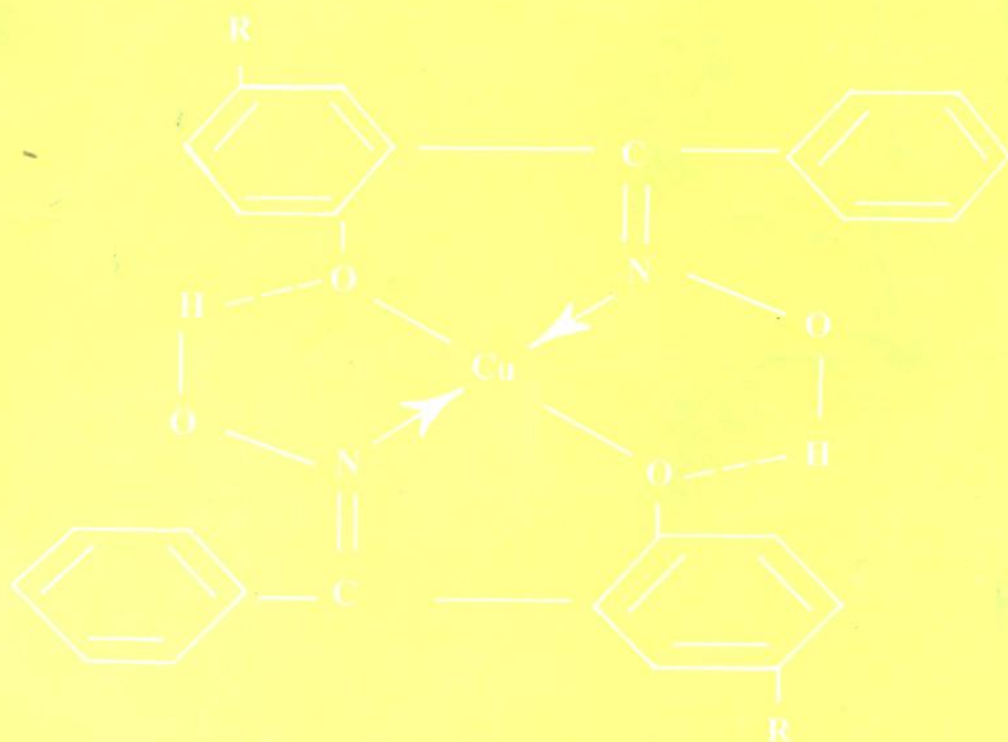


分离过程化学

陆九芳 李总成 包铁竹 编著

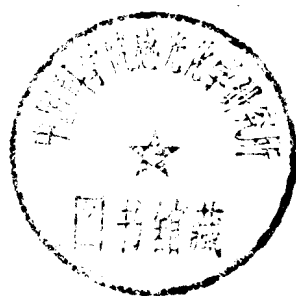


清华大学出版社

4/17
2120.1

分离过程化学

陆九芳 李总成 包铁竹 编著



清华大学出版社

内 容 提 要

分离过程是化工、矿冶、石化、生化、材料、原子能化工、环保等部门的重要工艺过程,是科学研究和技术开发中经常遇到的课题。分离的方法和工艺近来发展很快。

《分离过程化学》是作者在清华大学几本有关讲义和多项科研工作的基础上写成的。主要介绍与化学过程密切相关的溶液中的分离,特别注意联系实际的工业过程和引进新的分离方法与新技术。

全书包括序言、第一章浸取过程、第二章溶剂萃取(1)——无机物的溶剂萃取、第三章溶剂萃取(2)——有机物质和生物物质的溶剂萃取、第四章色层法、第五章膜分离、第六章泡沫吸附分离技术、第七章沉淀和共沉淀。每章末均附有习题。

读者对象:大专院校化工、矿冶、石化、制药、生化、材料、原子能化工、环保等专业师生以及上述专业的科技人员。

(京)新登字 158 号

分离过程化学

陆九芳 李总成 包铁竹 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

顺义振华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 787×1092 1/16 印张: 20.75 字数: 487 千字

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数: 0001—7000

ISBN 7-302-01273-3/O · 140

定价: 9.80 元

序 言

可以毫不夸张地说,我们生活在一个混合物的世界上。因为自然界的物质,无论是无机物或有机物,多是以混合物的形式存在的。我们呼吸的空气、饮用的水、吃的食物,燃烧的煤、汽油或煤气,开采出的矿石,无一不是混合物。虽然人们经常也利用混合物,但在相当多的情况下,要求将混合物分离后再使用。

由热力学第二定律可知,混合过程是一个熵增加的过程,它是一个自发过程,而它的逆过程——分离过程,则不能自发地进行,需要某种专门的过程和设备,否则不可能实现。例如把一些盐加入到水中,只要稍加搅拌,就会成为一个均匀的溶液,但是要想把盐水溶液中的盐和水分开,例如海水淡化,就远不是那样容易,必须通过一些特殊的过程,例如蒸馏、离子交换、电渗析、反渗透等等,并且要消耗相当的能量或化学试剂才能达到分离的目的。

从矿石冶炼金属,从海水中提取食盐,从原油中提炼汽油、煤油、柴油,从废水中去除有害组分都是分离过程。再如从植物中提取有效成分,从化工原料中提取纯化工产品,医药的制备与纯化,煤的综合利用等等,也无一不是与分离过程密切相关的。

随着现代工业的发展,人们对环境污染的严重性的认识已日益加深。对工农业所排出的废水、废气和废渣的处理实际上是一个从这些排放物中分离有害物质的过程。

现在,分离过程已成为化工、矿冶、石油化工、制药、生物化工、原子能化工等等工业中的中心问题,大量的研究工作与资金消耗都与分离过程相联系。所以可以说,分离过程已深入到多种科学技术的领域中。

科学和技术的发展,对物质的纯度也提出了越来越高的要求。如原子能工业对所需的原料——铀和钚,乃至所使用的结构材料以及水和气体纯度的要求均很高;电子工业对所使用的水、气体以及硅和锗的纯度要求也很高,经常要求纯度达到 99.99%,有时甚至达到 99.9999%。

工农业生产的发展,也促进了分离科学的发展,如二次世界大战后,原子能工业迅速发展,就大大地促进了液液萃取技术的发展。对水处理技术的要求促进了膜分离技术的广泛研究。现代生物工程的发展,也促进人们去寻求新的适宜的分离过程。目前,新的分离过程正在不断地涌现出来。

图 1 表示了分离过程的一般原则。原料是某种混合物。随着原料种类和对分离的要求不同,所选用的分离过程和设备也各不相同,所使用的分离剂也各异。此处所指的分离剂可以是某种形式的能量,也可以是某种物质,如在蒸发过程中,原料是液体,分离剂是热能。在液液萃取过程中,原料是液体,分离剂则是与原料液不相混溶的液体(即萃取剂)。在离子交换过程中,分离剂是固体(离子交换树脂)。

虽然分离过程是多种多样的,但大体上可以分为机械分离和传质分离两大类。机械分离的对象是两相(或多相)混合物,它们可以用简单的机械方法被分离,过程中并无相间物

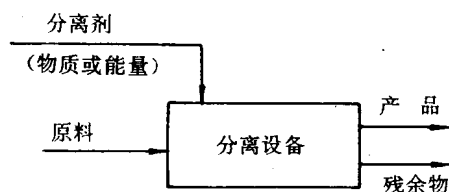


图1 分离过程的一般原则

质传递过程的发生。传质分离的原料可以是均相体系,也可以是非均相体系,在多数情况下是均相,第二相是由于分离剂的加入而产生的。如在萃取过程中,第二相即是加入的萃取剂。在蒸发过程中,由于分离剂——热能的引入,产生第二相,即气相。传质分离的特点是在相间有物质传递的现象产生。传质分离的过程,又可分为平衡分离过程与速率控制分离过程两种。平衡分离过程中的分离因素是平衡相中的物质组成的不同,而速率控制分离过程中的分离因素则是物理传递机理之下的物质组成的不同,这多是由于传质速度不同所引起的。

表1给出了分离过程的分类举例。

表1 分离过程分类举例

过程名称	原 料	分 离 剂	产 品	分离原理	实 例
一、传质分离					
1. 平衡分离过程					
(1)蒸发	液体	热	液体+蒸汽	蒸汽压不同	果汁浓缩
(2)蒸馏	液体	热	液体+蒸汽	蒸汽压不同	石油馏分分离
(3)吸收	气体	非挥发性液体	液体+蒸汽	溶解度不同	从天然气中去除 CO ₂ 和 H ₂ S
(4)萃取	液体	不互溶液体	两种液体	溶解度不同	芳烃抽提
(5)结晶	液体	冷或热	液体+固体	利用过饱和度	盐结晶析出
(6)吸附	气体或液体	固体吸附剂	固体+气体或液体	吸附能力不同	气体干燥
(7)离子交换	液体	固体树脂	液体+固体树脂	质量作用定律	硬水软化
(8)干燥	含湿固体	热	固体+蒸汽	水分蒸发	食物脱水
(9)浸取	固体	液体	液体+固体	溶解度不同	湿法冶金
(10)泡沫吸附	液体	气泡和表面活性剂	两种液体	表面吸附	污水中去除洗涤剂
(11)浮选	固体	气泡和表面活性剂	两种固体	表面吸附	矿物浮选
(12)凝胶过滤	液体	固体凝胶	液体+固体凝胶	分子大小的不同	蛋白质分离
2. 速率控制分离过程					

续表

过程名称	原 料	分 离 剂	产 品	分离原理	实 例
(1)气体扩散	气体	压力梯度	气体	穿过多孔膜的扩散速率的差异	从天然 UF_6 中分离 $^{235}\text{UF}_6$
(2)热扩散	气体或液体	温度梯度	气体或液体	不同的热扩散速率	同位素分离
(3)电渗析	液体	电场, 离子交换膜	液体	不同的电荷离子对膜的选择性渗透	含盐水脱盐
(4)电泳	液体(含胶体)	电场	液体	胶体在电场下的迁移速率不同	蛋白质分离
(5)反渗透	液体	压力梯度和膜	两种液体	渗透压	海水脱盐
(6)超滤	液体(含高分子物质或胶体)	压力梯度和膜	两种液体	不同大小的分子对膜的透过率不同	废水处理
二、机械分离					
(1)过滤	液体+固体	过滤介质	固体+液体	固体颗粒大于过滤介质的细孔	泥浆状催化剂的回收
(2)沉降	液体+固体	重力	固体+液体	密度差	泥浆液的净化
(3)离心分离	液体+固体	离心力	固体+液体	密度差	不溶性产品的回收
(4)旋风分离	气体+固体或液体	惯性力	气体+固体或液体	密度差	含尘废气处理
(5)静电除尘	气体+细颗粒 固体	电场	气体+固体	细颗粒带电	含尘废气处理

本书主要以溶液中的物质分离为对象,并仅限于介绍传质分离中的一些与化学过程密切有关的过程,即浸取、液液萃取、色层分离、膜分离、沉淀、泡沫分离等过程,并且着重介绍这些过程的化学原理。至于这些过程的设备及设计,以及其他的分离过程,读者可以阅读其他有关的书籍。

浸取是把有效成分从固体转入液体的过程,它是一个有效的分离过程,而且往往是一个大的分离流程的第一步。它在湿法冶金过程中有重要作用,在其他工艺过程中也多有应用。

如前所述,液液萃取过程的发展是与原子能工业密切相关的,但现在它的应用已远超出了这个范围。现在萃取过程已在石油化工、湿法冶金、环境化工、食品工业、医药工业、生物化工等等方面广泛应用。一些新的萃取技术也正在发展中。在本书第二章与第三章中将分别叙述金属的萃取和非金属的萃取。在第三章中,除了介绍一般有机物的萃取外,还要介绍新发展起来的超临界流体萃取、反胶团萃取和双水相萃取等内容。

色层分离的涉及面很广,可以包括离子交换色层、吸附色层、凝胶色层、亲合色层、萃取色层等多种类型。在工业应用上,量大面广的色层法应首推离子交换色层。它在水处理、制药工业、金属元素分离、食品工业、生物化工、环境保护及化学分析等领域都有很多用途。我们将主要讨论离子交换色层,同时也介绍萃取色层、吸附色层、凝胶色层和亲合色层,使读者能够了解这些色层法所根据的原理以及可能的应用领域。

膜分离技术是一项简单、快速、高效、选择性好、经济、节能的多用途新技术。目前已广泛用于水处理、湿法冶金、生物化工、医药和食品工业以及环境保护等许多方面,受到许多国内外专家、学者的高度重视,一门蓬勃发展的膜科学正在形成。虽然各种膜分离技术(如电渗析、超滤、反渗透、液膜等)的机理并不一样,但它们都是借助于膜来实现分离的,所以我们仍把它们都放在第五章中介绍。

虽然大家对日常生活中泡沫的除垢作用已是很熟悉的了,但泡沫吸附分离技术在工业上的应用却仍一直被科学家们所研究。现在这项技术在矿物浮选、废水处理等方面有着广泛的应用。

对沉淀过程的研究由来已久,但它在现代的分过程中仍发挥着重大作用。它在水处理、湿法冶金、环境化工、无机和有机化工中均有应用,它也是蛋白质和氨基酸分离的一个重要手段。共沉淀则是微量元素分离的一个有效方法。

此书中将主要涉及上述诸过程的化学原理,作者希望通过本书对读者进一步掌握这些分离技术的工艺过程有所帮助。此书所涉及的知识范围可认为是化学工业、环境化工、生物及食品工业、湿法冶金、原子能化工、水处理等学科的基础知识。

本书是以作者于1980年为清华大学化学工程系的学生编写的“近代化学分离方法”及1985年编写的“分离过程化学”两本讲义为基础,并根据作者多年在科研和教学工作的成果和经验编写而成的。在编写过程中作者特别注意了这些领域的最新进展。当然,由于作者水平所限,错误之处在所难免,在这里,作者恳切希望读者给予批评指正。

书中的第一、二、三、六章由陆九芳编写,第四、七章由李总成编写,第五章由包铁竹编写。在编写过程中,作者得到了清华大学出版社的热情支持,并得到本校化工系的同事们,尤其是化工热力学教研组同事们的鼓励与具体帮助。在此作者对所有给予本书以帮助的每位同志致以衷心的感谢。

作者

1992年12月

参考文献

- [1] C. J. King, *Separation Processes*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, (1980).
- [2] 施亚钧、邓修, 石油化工, 13, 3, 218 (1984).
- [3] R. W. Rousseau, *Handbook of Separation Process Technology*, John Wiley & Sons, Inc., (1987).

目 录

序言	Ⅱ
参考文献	X
第一章 浸取过程	1
第一节 金属浸取过程的热力学	1
一、无氧化还原体系的热力学分析	2
二、离子熵的对应原理及应用	3
三、电位-pH图	6
第二节 常用的浸出过程	13
一、水浸出	13
二、酸浸出	13
三、碱浸出	14
四、盐浸出	15
五、细菌浸出	16
六、热压浸出	17
第三节 溶液中的配合平衡	19
一、配合物的分步稳定常数和积累稳定常数	19
二、几个重要函数	20
三、配合物体系中各组分浓度的计算	21
四、配合物体系中各级配离子的分布情况	22
五、氢离子浓度对配合平衡的影响	23
第四节 浸取过程动力学	25
一、动力学方程式	26
二、影响浸出速度的各种因素	32
第五节 有机物质的浸取	35
一、相平衡	35
二、浸出动力学	37
三、浸出过程中的工艺问题	37
习题	39
参考文献	40
第二章 溶剂萃取(1)——无机物的溶剂萃取	41
第一节 萃取平衡	43
一、分配定律	43
二、分配比、萃取率和分离系数	45
三、萃取平衡常数	47
四、萃取反应中的标准焓、熵和自由焓的变化	47

第二节 各种萃取体系	47
一、中性配合萃取体系	49
二、阳离子交换萃取体系	54
三、离子缔合萃取体系	67
四、协同萃取体系	76
五、其它萃取体系	79
第三节 影响萃取的各种因素	80
一、萃取剂浓度的影响	81
二、酸度的影响	81
三、盐析剂的影响	85
四、金属浓度的影响	86
五、温度的影响	87
六、料液中杂质离子的影响	87
七、萃取剂的影响	87
八、稀释剂的影响	89
九、第三相形成的问题	90
第四节 萃取热力学与动力学	91
一、金属溶剂萃取的热力学	91
二、萃取过程动力学	98
习题	102
参考文献	104
第三章 溶剂萃取(2)——有机物质和生物物质的溶剂萃取	106
第一节 有机物的萃取	106
一、溶解度规律及溶剂分类	106
二、三元体系液-液平衡	111
三、液-液萃取在有机物分离中的应用	116
第二节 超临界流体萃取	118
一、超临界流体的性质	118
二、超临界萃取的热力学基础	121
三、超临界萃取的典型流程	122
四、超临界流体萃取的应用	123
第三节 胶体(胶团)萃取	123
一、反相微胶团的形成过程	123
二、蛋白质的溶解	125
三、主要的影响因素	126
四、分离过程	127
第四节 双水相萃取	129
一、相图	130

二、生物物质在双水相体系中的分配	131
三、双水相萃取的应用	135
习题	139
参考文献	139
第四章 色层法	141
第一节 色层法的一般原理	141
一、色层法的分类	141
二、分配平衡	144
三、色层分离效率	147
第二节 离子交换色层法和离子交换树脂	155
一、离子交换色层和离子交换剂的发展	155
二、离子交换树脂的结构	156
三、离子交换树脂的分类	158
四、离子交换树脂的名称、牌号及命名法	161
五、离子交换树脂的物理性能	166
六、离子交换树脂的化学特性	170
第三节 离子交换平衡及交换动力学	173
一、离子交换平衡和选择性	173
二、分配系数和分离系数	176
三、离子交换平衡的理论	177
四、离子交换的动力学	179
第四节 离子交换色层的实践	180
一、柱上色层过程	180
二、应用实例	187
第五节 萃取色层法	196
一、萃取色层法概述	196
二、萃取色层与溶剂萃取的关系	196
三、萃取色层技术	198
第六节 凝胶色层法	200
一、凝胶色层法的基本原理	200
二、凝胶	201
三、溶剂	203
四、凝胶色层应用举例	204
第七节 吸附色层法	204
一、吸附色层法概述	204
二、吸附剂	205
三、溶剂	206
四、吸附色层法的应用	210

第八节 亲合色层法	211
一、亲合色层法的原理	213
二、载体、配基和偶联	214
三、吸附和解吸	216
四、应用举例	217
五、绒毛膜生长激素的提纯	218
习题	218
参考文献	219
第五章 膜分离	220
第一节 绪论	220
一、膜的概念	220
二、膜分离技术发展的历史	220
三、膜分离过程的特点	221
四、分离用膜的分类	222
第二节 电渗析	222
一、电渗析基本原理	223
二、离子交换膜	224
三、电渗析过程中的极化和结垢问题	230
四、电渗析的应用	233
第三节 超过滤、微滤和反渗透	235
一、概述	235
二、超过滤与微孔过滤	236
三、反渗透	238
第四节 渗透汽化	247
一、渗透汽化过程的基本原理	248
二、渗透汽化膜	249
三、渗透汽化的应用	250
第五节 其它膜分离过程	251
一、膜蒸馏	251
二、膜萃取	252
三、膜分相	253
第六节 液膜分离	254
一、液膜的结构及分类	254
二、液膜分离的机理	256
三、液膜分离的过程	260
四、液膜的应用	264
习题	267
参考文献	267

第六章 泡沫吸附分离技术	269
第一节 泡沫吸附分离原理.....	270
一、表面张力与表面活性剂	270
二、Gibbs 公式	271
三、泡沫的形成与性质	274
第二节 泡沫吸附分离的流程及影响因素.....	275
一、泡沫吸附分离的基本流程	275
二、影响泡沫分离的主要因素	277
三、泡沫分离的应用	279
习题.....	280
参考文献.....	280
第七章 沉淀和共沉淀	282
第一节 沉淀分离法.....	282
一、溶解度和过饱和现象	282
二、影响溶解度的各种因素	284
第二节 氨基酸和蛋白质的沉淀.....	299
一、氨基酸的等电点及沉淀特性	299
二、蛋白质的沉淀	303
第三节 共沉淀过程.....	306
一、共结晶共沉淀	306
二、吸附共沉淀	308
三、多次结晶和分级结晶	311
第四节 沉淀的形成.....	312
一、晶核的产生和生长	312
二、均匀沉淀	314
习题.....	316
参考文献.....	317

第一章 浸取过程

浸取过程,也常称为浸出过程,是用某种溶剂把有用物质从固体原料中提取到溶液中的过程。浸取的原料多数是溶质与不溶性固体所组成的混合物(如矿石),所得的产物为浸出液,不溶性固体常被称为渣或载体。

浸取过程是历史悠久的化工单元操作之一,人们在日常生活中也早就利用它了,例如我们喝的茶水就是用热水浸取茶叶的浸出液,生病时喝的汤药是把中草药置于水中加热浸煮后的浸取液,熬中药的过程就是加热浸取的过程,药店里出售的药酒则是一些药材用酒浸取后的浸出液。

在工业中,浸取是最常用的分离过程之一。在湿法冶金工业中,用浸取过程把矿石中的有用成分与脉石分开,在食品、医药和化工等工业中,浸取过程也常作为提取有效成分的有力武器。例如,用硫酸或氨溶液从矿石中浸取铜,用氰化物溶液浸取金矿而获得金、用温水从甜菜中提取糖,用有机溶剂从大豆、花生等油料作物中提取食用油,用水或有机溶剂从植物中提取医药物质等等,都是浸取过程在工业中应用的实例。在复杂的分离流程中,浸取过程又常常是分离过程的第一步,它既可起到把有用物质从固体转到溶液中的作用,又可起到分离作用。例如,在湿法冶金过程中,常常先用酸或碱溶液把所需的金属元素从矿石中提取到溶液中,然后再用溶剂萃取或其他分离过程把所需的元素与其他可溶性杂质分离。现在,浸取过程已广泛地应用于化学工业、湿法冶金、食品、医药、核化工等等工业领域。

在本章的第一节到第四节介绍金属的浸取过程,在第五节讨论有机物质的浸取过程。

第一节 金属浸取过程的热力学

浸取过程在湿法冶金过程中是十分重要的。如前所述,它往往是湿法冶金过程的第一步,同时也可能是分离过程的一个主要步骤。在浸出过程中,常常是使欲提取的金属转入溶液,而其他伴生元素和杂质留在固相中。但有时则是使待提取的金属留在固相,而伴生元素和杂质进入溶液。不论上述何种情况,浸出过程都不是一个简单的溶解过程,而是分离过程的一种。此外还有一种情况就是使欲提取的元素和伴生元素一起溶解,以后再进行分离。以下是这三种情况的例子。

(1) 用 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 浸取铀矿,此时铀以 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 形式进入溶液,而杂质中的大部分则留在固相中;

(2) 用盐酸分解白钨精矿(CaWO_4),此时钙进入溶液,而钨则以钨酸的形式留在固相中;

(3) 用硝酸溶解辐照后的废铀元件,此时铀、钚和裂变产物如稀土、铯、锶等均被溶解而进入溶液,以后再进一步用萃取法分离。

当然上述过程不能绝对区别,如在第一种情况下,杂质也会有一定程度的溶解。这就是说,浸取过程只有一定的分离效果。在一般情况下,在浸取过程后,还要有其他的分离步骤才能保证必需的分离要求。

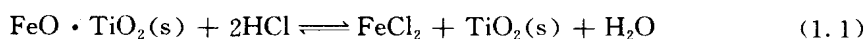
与火法分解矿石过程相比,浸取过程具有燃料消耗少,设备和操作比较简单的优点。在本节中,我们首先讨论金属浸取的热力学问题。

一、无氧化还原体系的热力学分析

在研究浸取过程时,浸出剂的选择无疑是很重要的。选择浸出剂时总是希望它能满足一定的要求。但是根据什么来判断浸出剂是否可以满足所提出的要求呢?这就要进行热力学分析,即应了解反应的标准自由焓变化和平衡常数,从而确定此反应的方向和限度。显然,我们希望反应的标准自由焓变化的负值愈大愈好。这样可获得大的平衡常数值,即反应可进行得比较完全。

可按照反应前后各物质的标准生成自由焓来计算反应的自由变化,从而算出平衡常数。

如用盐酸对钛铁矿浸出,希望溶解钛铁矿中的易溶组分 FeO ,留下富钛料(主要是 TiO_2)



为便于计算,上式可改写为



反应的标准自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1.1)}^\circ &= \Delta G_{(1.2)}^\circ \\ &= (\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ + \Delta G_{\text{TiO}_2}^\circ + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (\Delta G_{\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2}^\circ + 2\Delta G_{\text{H}^+}^\circ) \\ &= \{[(-20.30) + (-203.80) + (-56.70)] - [(-268.90) + 0]\} \text{kcal} \\ &= -11.90 \text{kcal} = -49.79 \text{kJ} \end{aligned}$$

式中 $\Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^\circ$, $\Delta G_{\text{TiO}_2}^\circ$, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, $\Delta G_{\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2}^\circ$ 和 $\Delta G_{\text{H}^+}^\circ$ 分别为 Fe^{2+} , TiO_2 , H_2O , $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ 和 H^+ 在 25℃ 时标准生成自由焓(或称标准化学位、标准生成自由能)。

计算结果表明,25℃ 时上述反应的标准自由焓变化为负值,因此反应可以正向进行。上述反应的平衡常数:

$$K = \frac{[\text{FeCl}_2]}{[\text{HCl}]}$$

可以按下式计算:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

式中 R 为气体常数, T 为绝对温度。由此可得 25℃ 时的平衡常数 $K=10^{8.8}$ 。由此值可知,此反应可进行得很彻底。

当然,上面计算是以纯钛酸铁在 25℃ 时的标准生成自由能来计算的。实际情况中由于杂质的存在等因素,其结果必然与上述计算有所差别,但上述计算仍可近似地表示反应进行的方向。

对于沉淀交换反应,除了可用标准生成自由焓来计算平衡常数外,还可以用溶度积来

计算反应的平衡常数。以氟化物溶液分解白钨矿(CaWO_4)为例:



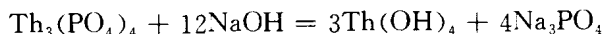
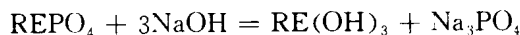
此反应的平衡常数可按式计算

$$K = \frac{[\text{WO}_4^{2-}]}{[\text{F}^-]^2} = \frac{K_{sp1}/[\text{Ca}^{2+}]}{K_{sp2}/[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_{sp1}}{K_{sp2}}$$

$$= \frac{2.13 \times 10^{-9}}{3.45 \times 10^{-11}} = 61$$

式中 K_{sp1} 和 K_{sp2} 分别是 CaWO_4 和 CaF_2 的溶度积。由以上计算可看出,生成的固体产物的溶解度愈小,即溶度积愈小,则平衡常数愈大。

对独居石矿(铈、钍、稀土的磷酸盐)外理的第一步常是用 NaOH 把它转为氢氧化物,以后再选择性溶解而进行分离。这个过程之所以可能,也是因为这些元素的氢氧化物的溶度积小于它们的磷酸盐的溶度积,所以下述反应可以进行:



在应用这些计算结果时应注意以下两点:

(1) 如计算出的 25°C 时的 ΔG 为正值,表明在此温度下反应不能自动进行,但由范特荷夫(Van de Hoff)公式:

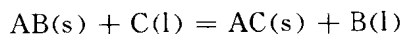
$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

可得出:

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

可知,如果 ΔH 为正,即吸热反应,则温度上升时, K 值也上升,因此如提高温度,反应有可能进行。

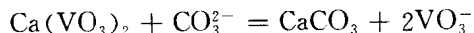
(2) 如 ΔG^* 为正,则 $K < 1$,但如果使用过量的浸出剂,仍可使反应进行到一定程度,如下述沉淀交换反应:



的平衡常数:

$$K = \frac{[\text{B}]}{[\text{C}]}$$

式中 C 为浸出液。只要加大 C 的浓度,仍可以得到相当数量的 B 。显然,如产物的价格远高于浸出剂的价格时,这样的过程是经济的,如用碳酸根浸出钒:



就可用加大 CO_2 的通入量的方法,增加溶液中 CO_3^{2-} 的浓度,使得钒被浸取出来。

二、离子熵的对应原理及应用

浸取过程经常在高温下进行,这是因为它不仅可以使原来很难进行的反应成为可能,而且加热还可大大加快反应的速度。而反应速度是浸取过程中的一个重要因素,为了掌握

高温时的浸取情况,首先必须了解高温下的热力学性质。

由热力学可知,在温度 T 时,化学反应过程的标准自由焓变化 ΔG_T° 可由其标准焓变 ΔH_T° 和熵变 ΔS_T° 求出:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$$

基尔霍夫定律指出:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p^\circ(T) dT = \Delta H_{T_2}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ$$

熵变与温度的关系为:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p^\circ(T) d\ln T = \Delta S_{T_2}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ \quad (1.3)$$

式中 $\Delta \bar{C}_p^\circ$ 是标准偏克分子热容的变化:

$$\Delta \bar{C}_p^\circ = \sum_{\text{产物}} C_p^\circ - \sum_{\text{反应物}} C_p^\circ$$

一般取 $T_1 = 298\text{K}$,则由上述各式可以得出:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p^\circ dT - T \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p^\circ d\ln T - \Delta T \Delta S_{298}^\circ \quad (1.4)$$

上式中的 ΔG_{298}° 和 ΔS_{298}° 可以从手册中查出,故主要问题是热容的计算。

对于非离子组分,热容和温度之间的函数关系为

$$C_p^\circ = a + b \times 10^{-3}T + d \times 10^5 T^{-2}$$

式中的 a, b, d 各值可由有关手册中查出,故非离子组分的 C_p° 可求出。

对于离子组分的平均热容,情况要稍复杂一些。为此,近年来,从分析文献中几十个离子偏摩尔熵的温度关系基础上,得出了一个经验关系,称为“离子熵的对应原理”,从而解决了此问题。

习惯上,规定在任何温度下, H^+ (水相) 的离子熵均为零。现在人为地选定 25°C 时 H^+ (水相) 的绝对熵 $S_{298(\text{H}^+, \text{绝对})}^\circ = -5.0 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = -20.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, 这样,其他离子的绝对熵就可按照下式求出:

$$S_{298(i, \text{绝对})}^\circ = S_{298(i, \text{相对})}^\circ - 5.0z \quad (1.5)$$

式中 $S_{298(i, \text{相对})}^\circ$ 可从有关的手册中查得, z 为离子的电荷,阴离子的 z 值为负值。经证明,式(1.5)对任何温度 T 均适用,即

$$S_{T(i, \text{绝对})}^\circ = S_{T(i, \text{相对})}^\circ + S_{T(\text{H}^+, \text{绝对})}^\circ z$$

按此式可知,如知道 $S_{T(i, \text{相对})}^\circ$ 和 $S_{T(\text{H}^+, \text{绝对})}^\circ$ 就可求出 $S_{T(i, \text{绝对})}^\circ$ 。但是在分析了实验数值后,发现只要适当地规定各种温度下的 $S_{T(\text{H}^+, \text{绝对})}^\circ$ 的数值,就会有如下的关系式

$$S_{T(i, \text{绝对})}^\circ = a_T + b_T S_{298(i, \text{绝对})}^\circ \quad (1.6)$$

此式即为“离子熵的对应原理”的表达式。式中 a_T 和 b_T 是与温度、离子类型有关而与各类型中的个别离子本性无关的常数。

常见的离子可分为 4 种类型:① 简单的阳离子;② 简单的阴离子及 OH^- 离子;③ 含氧阴离子(AO_n^{m-} 型);④ 酸性含氧阴离子($\text{AO}_n(\text{OH})^{m-}$ 型)。图 1.1 表明了对于某类型的离子, $S_{373(i, \text{绝对})}^\circ$ 与 $S_{298(i, \text{绝对})}^\circ$ 之间的直线关系。

表 1.1 中列出了各类离子的 a_T 与 b_T 值。

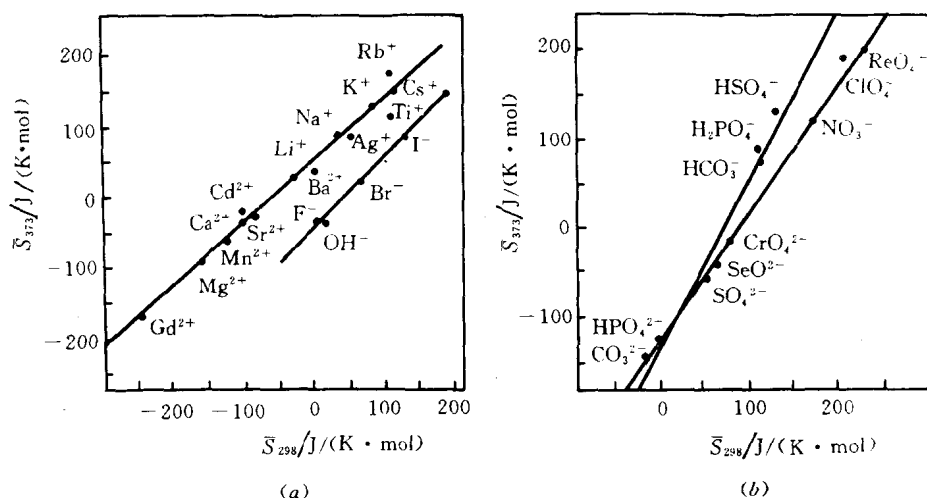


图 1.1 25 C 和 100 C 时离子绝对熵之间的对应关系
(a) 简单阳离子和简单阴离子 (b) 含氧阴离子与酸性含氧阴离子

表 1.1 各类离子的 a_T 与 b_T *

温度 /K	简单阳离子		简单阴离子和 OH^-		含氧阴离子 AO_n^{m-} 型		酸性含氧阴离子 $\text{AO}_n(\text{OH})^{m-}$ 型		$S_{T(\text{H}^+)}^*$ J (K · mol)
	a_T^*	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T	
298	0	1.000	0	1.000	0	1.000	0	1.000	-20.9
333	16.3	0.955	-21.3	0.969	-58.8	1.217	-56.5	1.380	-10.5
373	43.1	0.876	-54.8	1.000	-129.7	1.476	-126.8	1.894	8.4
423	67.8	0.792	-89.1	0.989	-192.5	1.687	-210.0*	2.381*	27.2
473	97.5*	0.711*	-126.8*	0.981*	-280.3*	2.020*	-292.9*	2.960*	46.4*

* 这些常数是由较低温度的 a_T 和 b_T 外推而得的, 故有较大误差。

** a_T 的单位为 J/(K · mol)。

下面进行离子平均热容的计算。

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p^* dT}{T} = \bar{C}_p^* d\ln T$$

$$\int_{298}^T d\bar{S} = \int_{298}^T \bar{C}_p^* d\ln T$$

平均热容的定义为: