冶金工程

N263 萃取分离锌铁及其热力学研究

丁家杰[1]，谈定生[1,2]，王俊杰[1]，陈哲[1]，李启文[1]，杨健[1,2]，丁伟中[1,2]

1. 上海大学 材料科学与工程学院，上海 200444；
2. 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室，上海 200444

中图分类号：TF803.2+3　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001－0076(2021)04－0070－08
DOI：10.13779/j.cnki.issn1001－0076.2021.04.009

摘要　研究了用 N263 从氯化物体系中萃取 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+}，考察了振荡时间、萃取剂浓度、改性剂浓度、相比(O/A)、盐酸浓度对 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 萃取率的影响。结果表明，在有机相组成为 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260# 溶剂油、相比 O/A = 1∶1、振荡时间 5 min 和 25 ℃条件下，Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的单级萃取率分别为 90.97%、0.79% 和 75.85%，分离系数 $\beta_{Zn2+/Fe2+}$ 和 $\beta_{Zn2+/Fe3+}$ 分别为 1 260 和 3.21。经过 2 级逆流萃取，水相中 Zn^{2+} 浓度从 9.61 g/L 降至 0.36 g/L，负载有机相采用 0.5 mol/L H_2SO_4 反萃，Zn^{2+} 的反萃率为 41.86%，Fe^{3+} 的反萃率大于 97%。N263 萃取金属离子的机理是阴离子交换反应，计算了萃取反应相关的热力学函数值，结果表明，N263 萃取 Zn^{2+} 为放热反应，Fe^{3+} 的萃取反应为吸热反应，常温下 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的萃取反应均可自发进行。

关键词　N263；溶剂萃取；锌；铁；分离

锌铁的湿法分离在湿法炼锌[1-2]、钢铁冶金含锌尘泥的资源化利用[3-4]、镀锌行业废液治理[5-6]等过程中有重要的作用，高效的分离方法不仅能提高产品质量，还能提高金属资源的利用率并解决废渣废液造成的环境污染问题。

溶液中的锌铁分离主要有化学沉淀法[7]、离子交换法[8-9]和溶剂萃取法[10-11]等。由于共沉淀的存在，除非多次沉淀，否则化学沉淀分离效果难以令人满意。离子交换法分离程度较好，但受制于交换容量，该法难以满足工业上处理量大、金属含量高的需要。溶剂萃取法由于具有金属回收率高、处理能力大、分离效果好、设备简单和易于自动化操作等优点，最具工业应用前景。

Mansur 等[12]比较了 TBP、Cyanex301 和 Cyanex302 三种萃取剂对锌的萃取能力，发现 TBP 和 Cyanex301 的萃取分离效果较好，但是 TBP 萃取时会将一定量的水带入有机相，Cyanex301 在溶液中存在 Fe^{3+} 时不稳定。Long 等[13]以 P204 为萃取剂研究了从硫酸锌溶液中萃取锌，对比了 P204 皂化前后的萃取能力，发现皂化前锌的萃取率仅为 37.88%，皂化后萃取率达到 75%，用 2mol/L 硫酸可将 88.60% 的锌反萃出来，但是铁的反萃率仅为 1.76%，铁留在有机相中，会降低有机相的负载能力，不利于萃取剂的循环使用。Marszalkowska 等[14]比较了四种季膦盐离子液体在盐酸介质中萃取分离锌和铁的性能，结果发现 Cyphos IL 101 和 Cyphos IL 104 较 Cyphos IL 109 和 Cyphos IL 111 有好的分离效果。但是目前离子液体价格昂贵，并不适宜工业应用。

N263 属于季铵盐类萃取剂，主要应用于钒的萃取[15-16]和钨与钼的分离[17]等方面。本文以热镀锌工业产生的酸洗废液处理为研究背景，采用 N263 从盐酸体系中选择性萃取锌和铁，探究最佳的萃取分离条件。分析了 N263 萃取锌和铁的机理，并通过研究温度对萃取反应的影响，计算锌铁萃取反应的热力学函数，以期为热镀锌酸洗废液萃取法处置工艺的应用提供参考。

1　试验部分

1.1　试验试剂与仪器

试验料液：根据某热镀锌厂排出废液的组成配制

收稿日期：2021－08－06

作者简介：丁家杰(1995－)，男，陕西省安康市人，硕士研究生，主要研究方向为湿法冶金。

通信作者：谈定生(1963－)，男，博士，副教授，主要研究方向为湿法冶金。E－mail：tds1963@163.com。

模拟液,其大致组成为 Zn^{2+} 10 g/L,Fe^{2+} 50 g/L,Fe^{3+} 5 g/L,HCl 浓度(质量浓度,下同)为 2%。

主要试剂:萃取剂 N263 购自厦门先端科技有限公司,纯度为 99%;稀释剂 260# 溶剂油购自上海莱雅仕化工有限公司;改性剂正己醇、盐酸、氯化锌、氯化亚铁和氯化铁等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:MYP11 - 2A 磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),气浴恒温振荡器(常州澳华仪器有限公司),YP1002N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司),超级数显恒温水浴锅(上海浦东荣丰科学仪器有限公司)。

1.2　试验方法

将含有萃取剂 N263 的有机相和含锌铁离子的水相按一定体积比加入到分液漏斗中,并置于气浴恒温振荡器,振荡混合一定时间后,静置至两相分层,取下层水相分析,测定其中 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 离子的浓度。用差减法求出两相中相应离子浓度,根据式(1)~(3)计算 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 的分配比(D)、萃取率(E)和分离系数($\beta_{a/b}$)。

$$D = \frac{C_O}{C_R} \tag{1}$$

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_A}{V_O}} \times 100\% \tag{2}$$

$$\beta_{a/b} = \frac{D_a}{D_b} \tag{3}$$

式中:

C_O——负载有机相金属离子浓度,g/L;

C_R——萃余液中金属离子浓度,g/L;

V_A——水相体积,mL;

V_O——有机相体积,mL;

$\beta_{a/b}$—— a、b 离子间的分离系数。

1.3　分析方法

水相中 Fe^{2+} 采用重铬酸钾滴定法测定,Fe^{3+}、Zn^{2+} 通过控制溶液的 pH 采用 EDTA 络合滴定法连续测定[18]。

1.4　试验原理

本试验使用的萃取剂为常用的季铵盐类萃取剂 N263(R_3CH_3NCl),N263 属于强碱性萃取剂,其自身含有 $R_3CH_3N^+$,能够直接与金属络合阴离子结合形成疏水性萃合物[19]。在氯化物体系中,Zn^{2+}、Fe^{3+} 可以和 Cl^- 形成络阴离子,而 Fe^{2+} 很难和 Cl^- 络合,仍以阳离子形式存在于溶液中[20]。并且对于不同金属离子,萃取反应平衡常数大的金属离子越容易进入到有机相中。因此,在氯化物体系中可控制适当条件进行锌铁离子的分离。萃取反应方程式如下:

$$M^{n+} + mCl^- = MCl_m^{(m-n)-} \tag{4}$$

$$MCl_m^{(m-n)-} + (m-n)R_3CH_3NCl_{(O)} = (R_3CH_3N)_{(m-n)} \cdot (MCl_m)_{(O)} + (m-n)Cl^- \tag{5}$$

式中,M^{n+} 为 Zn^{2+} 或 Fe^{3+},且 $n < m$。下标 O 表示在有机相中。

2　试验结果和讨论

2.1　锌铁萃取影响因素

2.1.1　振荡时间的确定

在室温,料液中 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 浓度分别为 9.51 g/L、50.29 g/L 和 4.35 g/L,HCl 浓度为 2%,有机相组成为 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260# 溶剂油,相比(O/A)为 1∶1 的条件下,考察了振荡时间对锌铁萃取率的影响,结果如图 1 所示。

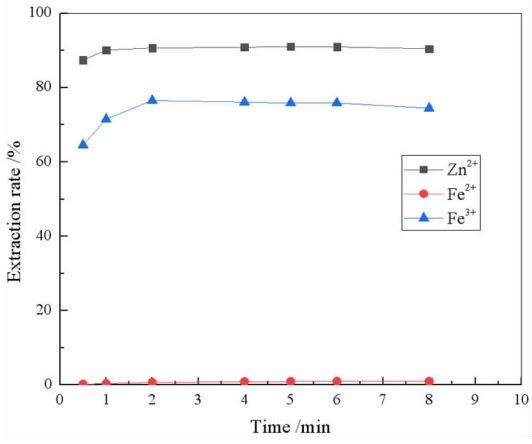

图 1　振荡时间对锌铁萃取率的影响

Fig. 1　Effect of mixing time on extraction of zinc and iron

由图 1 可知,Zn^{2+}、Fe^{3+} 萃取反应进行得很快,Fe^{2+} 基本不萃取,2 min 后,Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取率基本保持不变,表明 Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取已经达到平衡,继续增加振荡时间对萃取率基本没有影响,为确保 N263 萃取锌、铁离子的反应充分并达到平衡,振荡时间确定为 5 min。

2.1.2　N263 浓度的影响

在室温,料液中 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 浓度分别为 9.51 g/L、50.29 g/L 和 4.35 g/L,HCl 浓度为 2%,相比 O/A = 1∶1,振荡时间 5 min 的条件下,考察了萃取剂浓度对锌铁萃取率和分离系数的影响,结果分别如图 2 和图 3 所示。

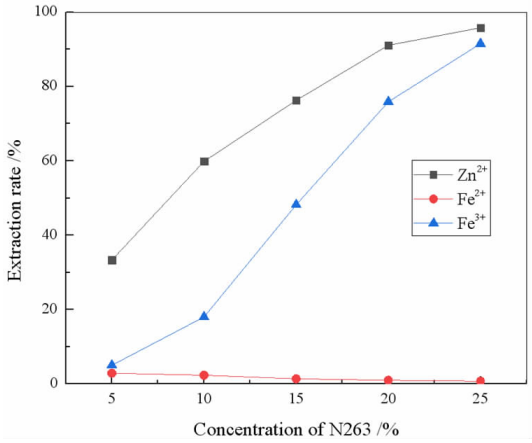

图 2　萃取剂浓度对锌铁萃取率的影响

Fig. 2　Effect of N263 concentration on extraction of zinc and iron

由图 2 可知，随着 N263 浓度的增大，Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取率逐渐增大，Fe^{2+} 的萃取率基本保持不变。随着萃取剂浓度增加，Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取率逐渐上升，因此，N263 浓度的增大有利于金属离子进入有机相。但试验中发现，N263 在有机相中的比例越高，有机相的黏度越大，从而增加分相的难度。

从图 3 中可看出，$\beta_{Zn^{2+}/Fe^{2+}}$ 随着 N263 浓度增大而增大，这是由于 N263 的量增加，有利于 Zn^{2+} 的萃取，但对 Fe^{2+} 影响甚微。在 Cl^- 浓度大于 1 mol/L，酸度较高的氯化物体系中，Zn^{2+} 主要以 $ZnCl_4^{2-}$ 存在，Fe^{3+} 主要以 $FeCl_4^-$ 存在[21-22]，它们分别和 N263 中的 $R_3CH_3N^+$ 以静电引力的形式结合成疏水性缔合体进入有机相，且静电引力的强弱取决于络阴离子所带电荷，显然，$ZnCl_4^{2-}$ 较 $FeCl_4^-$ 更容易与 $R_3CH_3N^+$ 结合，因此 Zn^{2+} 的萃取率始终高于 Fe^{3+}。但随着 N263 浓度的增大，水相中 Zn^{2+} 浓度降低，更多的 Fe^{3+} 进入有机相，所以 $\beta_{Zn^{2+}/Fe^{3+}}$ 逐渐减小。综合考虑锌和铁的萃取率、分离系数以及分相性能，N263 浓度取 20% 为宜。

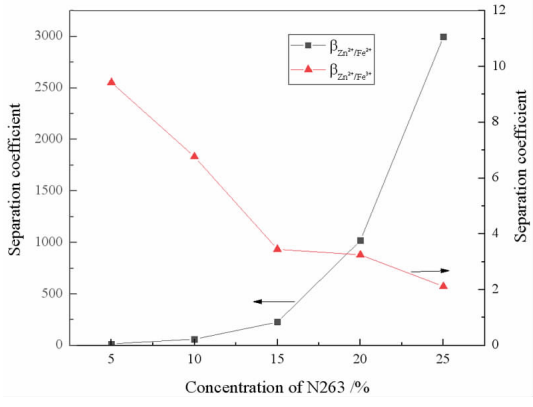

图 3　N263 浓度对锌铁分离系数的影响

Fig. 3　Effect of N263 concentration on separation coefficient of zinc over iron

2.1.3　正己醇浓度的影响

在料液中 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+} 浓度分别为 9.65 g/L、50.23 g/L 和 4.33 g/L，HCl 浓度为 2%，有机相组成为 20% N263 + 正己醇 +260# 溶剂油，相比 O/A = 1∶1，振荡时间 5 min 以及室温条件下考察了改性剂正己醇浓度对锌铁萃取率的影响，结果如表 1 所示。

表 1　不同浓度正己醇对锌铁萃取率的影响

Table 1　Effect of n – Hexanol concentration on extraction of zinc and iron

正己醇浓度/%	试验现象	萃取率/%		
		Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
5	三相		–	
10			–	
15		92.54	0.64	93.77
20	两相清澈	90.57	0.73	76.69
25		84.45	0.79	72.07
30	透亮	81.02	0.70	67.64

260# 溶剂油作为稀释剂可以改善分相性能，但萃取剂或萃合物和稀释剂不匹配时，会降低它们在稀释剂中的溶解度，通过加入极性改善剂可以提高 N263 在 260# 溶剂油中的溶解性能，并且有助于消除萃取时产生的三相[23]。从表 1 中可看出，加入正己醇浓度较低时，萃取后生成三相，这是因为反应生成的萃合物极性较大，在极性很小的 260# 溶剂油中溶解度较小，所以析出产生第三相。当正己醇浓度大于 10% 后，三相消失，两相清澈透亮，而正己醇与 N263 之间的相互作用减弱了 N263 的萃取性能[24]，导致 Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取率逐渐降低。根据萃取后的分相情况以及萃取效果，确定正己醇的浓度为 20%。

2.1.4　相比的影响

在有机相组成 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260#

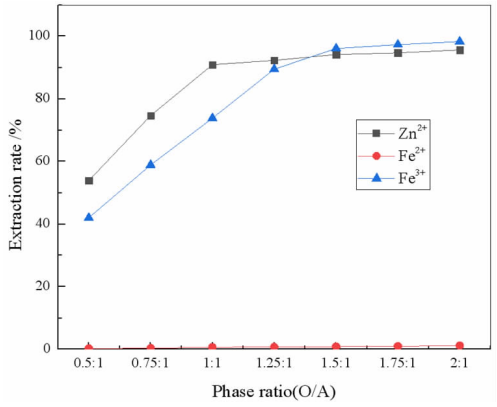

图 4　相比对锌铁萃取率的影响

Fig. 4　Effect of phase ratio on extraction of zinc and iron

溶剂油,料液中 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度分别为 9.59 g/L、50.47 g/L 和 4.09 g/L,HCl 浓度为 2%,振荡时间 5 min,室温条件下,考察了相比对锌铁萃取率和分离系数的影响,结果分别见图 4 和图 5。

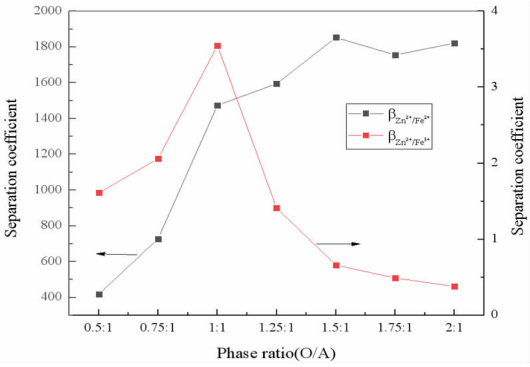

图 5　相比(O/A)对锌铁分离系数的影响

Fig. 5　Effect of phase ratio(O/A) on separation coefficient of zinc over iron

从图 4 可以看出,Zn^{2+}、Fe^{3+} 的萃取率随着相比的增大而逐渐升高,这是由于萃取等体积水相时,有机相的体积增大,则其中 N263 的量增多,有利于萃取反应的正向进行。当相比 O/A = 1∶1 时,Zn^{2+} 的萃取率为 90.93%,继续增大相比对其萃取率的增加几乎没影响,而 Fe^{3+} 的萃取率在相比大于 1.25∶1 后基本保持不变。图 5 中,随着相比的增大,$\beta_{Zn^{2+}/Fe_{2+}}$ 呈增大趋势,在相比大于 1∶1 后,$\beta_{Zn^{2+}/Fe^{2+}}$ 增大得不明显,而 $\beta_{Zn^{2+}/Fe^{2+}}$ 在相比为 1∶1 时达到最大。因此,为获得较高的 Zn^{2+} 的萃取率,尽量少萃取 Fe^{3+},以提高锌和铁的分离系数,萃取相比确定为 1∶1 较为合适。

2.1.5　HCl 浓度的影响

在有机相组成为 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260# 溶剂油,相比O/A = 1∶1,振荡时间5min和室温条件下,考察了溶液中 HCl 浓度对锌铁萃取率的影响,结果见图 6。

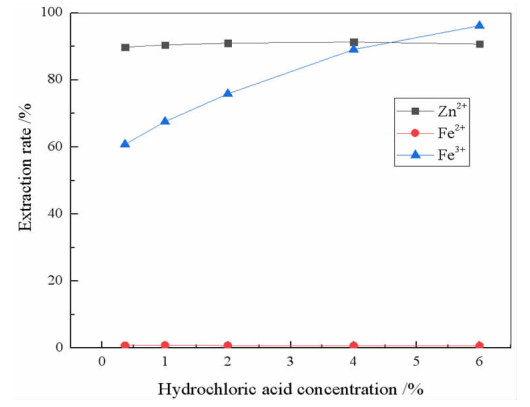

图 6　HCl 浓度对锌铁萃取率的影响

Fig. 6　Effect of HCl concentration on extraction of zinc and iron

由图 6 可知,随着 HCl 浓度的增大,Zn^{2+} 的萃取率基本保持不变,Fe^{3+} 的萃取率逐渐升高。HCl 浓度较低时,部分 Fe^{3+} 由于水解作用以 $Fe(OH)^{2+}$ 和 $Fe(OH)_2^{+}$ 的形式存在[25],而 N263 萃取是与金属络阴离子结合,故此时 Fe^{3+} 的萃取率较低;随着 HCl 浓度逐渐增大,溶液 pH 降低,更多的 Fe^{3+} 与 Cl^- 结合形成 $FeCl_4^-$,使得 Fe^{3+} 萃取率逐渐升高。因此,溶液中适宜的 HCl 浓度范围为 0.365% ~2%。

2.1.6　串级模拟试验

为达到满意的萃取分离效果,工业上一般需进行多级逆流萃取,本文采用实验室常用的分液漏斗模拟法进行多级逆流萃取试验。

多级逆流萃取的理论级数可由公式法计算得出,由克雷姆塞方程可得逆流萃取理论级数的计算公式为[26]:

$$n = \frac{\lg(E_A + q_{A_n} - 1) - \lg q_{A_n}}{\lg E_A} - 1 \qquad (6)$$

式中:

n——多级逆流萃取的理论级数;

E_A——易萃组分 A 的萃取因数;

q_{A_n}——经过 n 级逆流萃取后萃余液中易萃组分 A 的萃余分数。

其中,E_A 与易萃组分 A 的分配比 D_A 和相比 R 存在如下关系:

$$E_A = D_A \times R \qquad (7)$$

料液中 Zn^{2+} 浓度约为 10 g/L,经 n 级逆流萃取后,萃余液中 Zn^{2+} 浓度须小于 0.5 g/L,根据单级萃取试验结果,取 Zn^{2+} 的分配比为 10,相比为 1,由式(6)和式(7)可计算得出 n = 1.26,取整数为 2 级。

在有机相组成为 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260# 溶剂油,料液中 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的浓度分别为 9.61 g/L、49.70 g/L 和 4.26 g/L,HCl 浓度为 2%,相比 O/A = 1∶1,振荡时间 5 min,室温 25 ℃ 的条件下用分液漏斗模拟 2 级逆流萃取。当萃取达到平衡时,萃余液中 Zn^{2+} 浓度低至 0.36 g/L,Zn^{2+} 占金属离子的含量从料液中的 15.06% 降至萃余液中的 0.72%。

2.1.7　反萃试验

在完整的萃取工艺中,为使金属离子得到利用及萃取剂重复使用,反萃取是必不可少的一环。因为只有很少量的 Fe^{2+} 进入了有机相,故在反萃试验中只考虑 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的反萃效果。在室温 25 ℃,负载有机相中 Zn^{2+}、Fe^{3+} 的浓度分别为 8.04 g/L、2.81 g/L,相

比 O/A = 1 ∶ 1,振荡时间 5 min 的条件下,试验结果见表 2。

表 2　反萃剂的反萃效果

Table 2　Stripping effect of different reagents

反萃剂	试验现象/反萃率	
	Zn^{2+}/%	Fe^{3+}/%
H_2O	35.06	90.54
0.1 $MNH_3 \cdot H_2O$	两相均浑浊且水相	
0.1 MNaOH	呈红褐色	
0.5 $MH_2C_2O_4$	分相困难,久置后水相底部有白色沉淀	
0.1 MHCl	31.97	90.36
0.1 MH_2SO_4	35.90	96.28
0.5 MH_2SO_4	41.86	97.64
1 MH_2SO_4	28.06	88.85

由表 2 可知,$NH_3 \cdot H_2O$ 和 NaOH 与 Fe^{3+} 易生成氢氧化物沉淀,使得水相呈红褐色。用草酸反萃时,易生成草酸锌沉淀,阻碍反萃过程的正常进行。水、稀盐酸和稀硫酸均能将 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 反萃出来,且 Fe^{3+} 的反萃率始终高于 Zn^{2+},其中 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 反萃效果最佳。考虑到为避免反萃时出现金属离子的水解,以 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 作为反萃剂为宜。

2.2　萃取热力学研究

2.2.1　N263 萃取金属离子的反应方程

为了阐明 N263 萃取 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的机理,在 25 ℃,有机相组成为 20% N263 + 10% 正己醇 + 70% 260#溶剂油,HCl 浓度为 2%,相比 O/A = 1 ∶ 1,振荡时间为 5 分钟的条件下,采用系列浓度法分别测定了 N263 对单一 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液的萃取饱和容量,试验结果如图 7 所示。

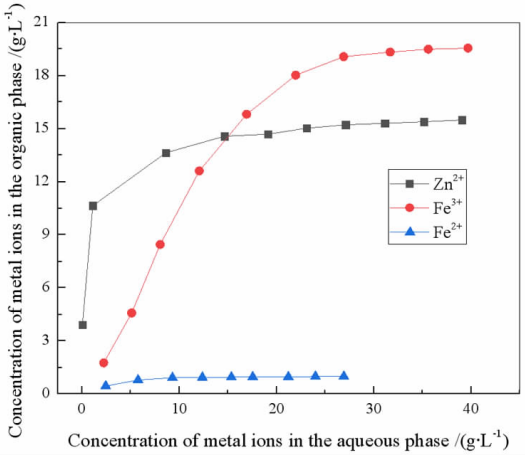

图 7　金属离子的萃取平衡等温线

Fig. 7　The extraction equilibrium isotherm of metal ions

由图 7 可知,随着水相中 Zn^{2+}、Fe^{3+} 浓度增大,有机相中 Zn^{2+}、Fe^{3+} 浓度也随之增加,后续逐渐平缓,最终有机相中金属离子浓度基本不升高,表明 N263 萃取 Zn^{2+}、Fe^{3+} 达到饱和,而 Fe^{2+} 在有机相中的浓度随水相中 Fe^{2+} 浓度增加变化很小。由图可知,20% 的 N263 萃取 Zn^{2+}、Fe^{3+}、Fe^{2+} 的饱和容量分别为 15.49 g/L、19.55 g/L 和 0.99 g/L。因此,Zn^{2+} 与 N263 的摩尔比为 1.75,接近于 2;Fe^{3+} 与 N263 的摩尔比为 1.19,接近于 1。

在氯化物体系中,当 Cl^- 浓度较高时,Zn^{2+} 主要以 $ZnCl_4^{2-}$ 存在,Fe^{3+} 主要以 $FeCl_4^-$ 存在,Fe^{2+} 主要以 $FeCl^+$ 形式存在[27],根据萃取反应机理,Fe^{2+} 不参与反应。所以萃取反应方程式为:

$$ZnCl_4^{2-} + 2R_3CH_3N_{(O)}^{+} = (R_3CH_3N)_2 \cdot (ZnCl_4)_{(O)} \quad (8)$$

$$FeCl_4^- + R_3CH_3N_{(O)}^{+} = (R_3CH_3N) \cdot (FeCl_4)_{(O)} \quad (9)$$

2.2.2　N263 萃取锌、铁离子的热力学

为了探究温度对 N263 萃取锌、铁离子的影响,分别配制了单一的 Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 溶液,浓度分别为 9.71 g/L、70.71 g/L 和 9.82 g/L,HCl 浓度为 2%,在有机相组成为 20% N263 + 10% 正己醇 + 70% 260#溶剂油,相比 O/A = 1 ∶ 1,振荡时间为 5 min 的条件下,考察了温度对锌、铁萃取率的影响,结果如图 8 所示。

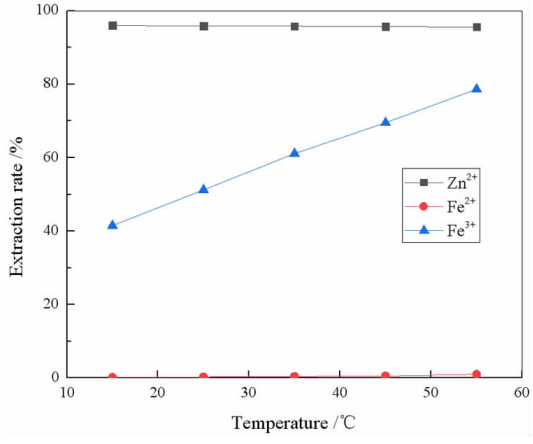

图 8　温度对锌铁萃取率的影响

Fig. 8　Effect of temperature on extraction of zinc and iron

根据萃取反应热力学,温度、分配比和热焓之间的关系为[28]:

$$\lg D = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (10)$$

通过不同温度下各金属离子的分配比 D,由公式(10)可知,以 $\lg D$ 对 T^{-1} 作图得到图 9。各拟合曲线所对应方程及相关参数见表 3。

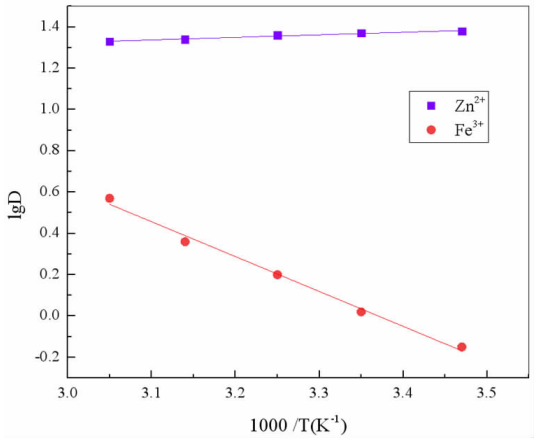

图 9　lg$D$ 与 T^{-1}的关系
Fig. 9　The relationbetweenlg$D$ and T^{-1}

拟合曲线所对应方程及相关参数见表 3。

表 3　萃取时的 lg$D$ 和 T^{-1}之间的拟合直线方程
Table 3　The equation of fitting line between lg$D$ and T^{-1}

元素	方程式	R^2
Zn^{2+}	$y_1 = 0.123\ 46x_1 + 0.954\ 5$	0.979 08
Fe^{3+}	$y_3 = -1.688\ 99x_3 + 5.692\ 61$	0.992 96

由公式(10)和表 3 方程计算得出,N263 萃取 Zn^{2+}和 Fe^{3+}的热焓分别为 -2.36 kJ/mol 和 32.34 kJ/mol,表明 N263 萃取 Zn^{2+}为放热反应,升高温度不利于反应的进行;Fe^{3+}的萃取反应为吸热反应,升高温度有利于反应的进行。因此,为提高 Zn^{2+}的萃取率,并使 Zn^{2+}与 Fe^{3+}之间更好地分离,萃取在低温条件下进行为宜。

根据热力学原理,萃取反应自由能 ΔG^0 与温度、平衡常数 Kex 的关系为:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_{ex} \tag{11}$$

结合前述萃取反应式(8)和式(9),K_{ex}可表示为:

$$K_{ex(Zn)} = \frac{[(R_3CH_3N)_2 \cdot ZnCl_4]}{[ZnCl_4^{2-}] \cdot [R_3CH_3N^+]^2} \tag{12}$$

$$K_{ex(Fe)} = \frac{[(R_3CH_3N) \cdot FeCl_4]}{[FeCl_4^-] \cdot [R_3CH_3N^+]} \tag{13}$$

根据分配比 D 的定义:

$$D_{Zn} = \frac{[(R_3CH_3N)_2 \cdot ZnCl_4]}{[ZnCl_4^{2-}]} \tag{14}$$

$$D_{Fe} = \frac{[(R_3CH_3N) \cdot FeCl_4]}{[FeCl_4^-]} \tag{15}$$

将式(14)和式(15)分别带入式(12)和式(13),则有:

$$K_{ex(Zn)} = \frac{D_{Zn}}{[R_3CH_3N^+]^2} \tag{16}$$

$$K_{ex(Fe)} = \frac{D_{Fe}}{[R_3CH_3N^+]} \tag{17}$$

根据本试验结果,由式(16)、(17)可计算出在 298.15 K 时,N263 萃取 Zn^{2+}、Fe^{3+}的表观平衡常数 K_{ex},再代入式(11)可计算出 ΔG^0。

根据热力学基本方程,萃取熵变 ΔS^0 与 ΔG^0、ΔH^0 和温度 T 的关系式为:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \tag{18}$$

由此得到 N263 萃取 Zn^{2+}、Fe^{3+}的相关热力学数值,结果如表 4 所示。

表 4　N263 萃取锌铁的热力学数值
Table 4　Thermodynamic functions of N263 extraction of zinc and iron

元素	lgK_{ex}	ΔH^0/(kJ·mol^{-1})	ΔG^0/(kJ·mol^{-1})	ΔS^0/(J·mol^{-1}·K^{-1})
Zn^{2+}	2.12	-2.36	-12.10	32.67
Fe^{3+}	0.77	32.34	-4.42	123.29

由表 4 可知,当温度为 298.15 K 时,两金属离子萃取反应的 ΔG^0 均为负值,说明在此条件下,Zn^{2+}和 Fe^{3+}的萃取均可自发进行。

3　结论

(1)采用 N263 在氯化物体系中萃取分离锌和铁时,在室温 25 ℃,有机相组成为 20% N263 + 20% 正己醇 + 60% 260# 溶剂油,相比 O/A = 1 ∶ 1,振荡时间 5 min 的条件下,采用 2 级逆流萃取,水相中 Zn^{2+}浓度从 9.61 g/L 降至 0.36 g/L,Zn^{2+}占金属离子的百分含量从料液中的 15.06% 降至萃余液中的 0.72%,锌铁分离效果较好。以 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 作为反萃剂有较好的反萃效果,Zn^{2+}的反萃率为 41.86%,Fe^{3+}反萃率超过 97%。

(2)N263 与 Zn^{2+}和 Fe^{3+}萃取反应的摩尔比分别为 2 ∶ 1 和 1 ∶ 1。N263 萃取 Zn^{2+}为热效应较小的放热反应,萃取 Fe^{3+}为热效应较大的吸热反应,低温下有利于锌和铁的分离。在室温下,Zn^{2+}和 Fe^{3+}的萃取均可自发进行。

参考文献:

[1] 张国华,朱北平,陈先友,等. 湿法炼锌中锌铁分离方法与运用探讨[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(2):20 -26.
[2] YANH, CHAIL Y, PENGB, et al. A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue[J]. Minerals Engineering, 2014, 55: 103 -110.
[3] DUTRA AJB, PAIVA PRP, TAVARES LM. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel duste[J]. Minerals Engineering, 2006, 19: 478 -485.
[4] 付筱芸,王碧侠,刘欢,等. 钢铁厂含锌粉尘处理技术和锌的回收[J]. 热加工工艺,2019,48(2):10 -13.

[5] 吴勇基,李敏,李楚喜,等. 含锌含铁废酸处理方法的研究[J]. 广东化工,2016,43(7):144 – 145.

[6] SINHA M K,PRAMANIK,SAHU S K,et al. Development of an efficient process for the recovery of zinc and iron asvalue added products from the waste chloride solution [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 167: 37 – 44.

[7] FORMANEKJ, JANDOVAJ, CAPEK J. Iron removal from zinc liquors originating from hydrometallurgicalprocessing of spent Zn/MnO_2 batteries [J]. Hydrometallurgy, 2013, 138: 100 – 105.

[8] MIESIAC I. Removal of zinc(Ⅱ) and iron(Ⅱ) from spent hydrochloric acid by means of anionic resins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Researach, 2005, 44(4): 1004 – 1011.

[9] MACHADO R M, GAMEIRO M L F, KRUPA M, et al. Selective separation and recovery of zinc and lead from galvanizing industrial effluents by anion exchange[J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(17): 2726 – 2736.

[10] SINHA M K, SAHU S K, MESHRAM P, et al. Solvent extraction and separation of zinc and iron from spent pickle liquor[J]. Hydrometallurgy, 2014, 147: 103 – 111.

[11] RANDAZZO S, CARUSO V, CIAVARDELLI D,et al. Recovery of zinc from spent pickling solutions by liquid – liquid extraction usingTBP [J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 157: 110 – 117.

[12] MANSUR M B, FERREIRA ROCHA S D, et al. Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid – liquid extraction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 669 – 678.

[13] LONG H Z, CHAI L Y, QIN W Q, et al. Solvent extraction of zinc from zinc sulfate solution [J]. Journalof Central South University of Technology, 2010, 17(4): 760 – 764.

[14] MARSZALKOWSKA B, REGEL – ROSOCKA M, NOWAK L, et al. Quaternary phosphonium salts as effective extractants of zinc(Ⅱ) and iron(Ⅲ) ions from acidic pickling solutions [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2010,12(4):1 – 5.

[15] 李强,肖连生,张贵清,等. 季铵盐 N263 萃取分离钨酸钠中的钒[J]. 稀有金属与硬质合金,2017,45(2):20 – 27.

[16] 陈金清,林凯,熊家任,等. 改性季铵盐从高碱度溶液中萃取钒的研究[J]. 有色金属科学与工程,2015,6(2):21 – 26.

[17] 卢博,谢方浩,邓声华,等. N263 – 仲辛醇 – 煤油体系萃取分离钨钼[J]. 硬质合金,2011,28(5):311 – 315.

[18] 叶素妹. 镀锌废酸中铁、锌含量的测定方法[J]. 化学分析计量,2009,18(1):52 – 55.

[19] 汪家鼎,陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001:26 – 27.

[20] CIERPISZEWSKI R, MIESIAC I, REGEL – ROSOCKA M, et al. Removal of zinc(Ⅱ) from spent hydrochloric acid solutions from zinc hot galvanizing plants [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2002, 41(3): 598 – 603.

[21] 张启修,张贵清,唐瑞仁,等. 萃取冶金原理与实践[M]. 湖南:中南大学出版社,2014:537 – 539.

[22] LEE MS. Use of the Bromley equation for the analysis of ionic equilibria in mixed ferric and ferrous chloride solutions at 25℃[J]. Metallurgical and materials transactions B – process metallurgy and materials processing science,2006, 37(2): 173 – 179.

[23] 丁扬力,肖连生,曹佐英,等. N263 从钼酸钠溶液中萃取分离钼钒[J]. 有色金属科学与工程,2017,8(1):15 – 20.

[24] 朱屯. 萃取与离子交换[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:67 – 69.

[25] 李洪桂. 湿法冶金学[M]. 湖南:中南大学出版社,2002:345 – 347.

[26] 杨佼庸,刘大星. 萃取[M]. 北京:冶金工业出版社,1988:37 – 38.

[27] REGEL – ROSOCKA M, WISNIEWSKI M. Selective removal of zinc(Ⅱ) from spent pickling solutions in the presence of iron ions with phosphonium ionic liquid Cyphos IL 101[J]. Hydrometallurgy, 2011, 110(1 – 4): 85 – 90.

[28] 徐光宪. 萃取化学原理[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984:25 – 26.

Extraction Separation of Zinc and Iron with N263 and Its Thermodynamics

DING Jiajie[1], TAN Dingsheng[1,2], WANG Junjie[1], CHEN Zhe[1], LI Qiwen[1], YANG Jian[1,2], DING Weizhong[1,2]

1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract: The extraction of zinc and iron with N263 from chloride solution was studied. The effects of oscillation time, extractant concentration, modifier concentration, phase ratio(O/A), and hydrochloric acid concentration on the extraction rate of zinc and iron were investigated. The results showedthe extraction rate of Zn^{2+}, Fe^{2+} and Fe^{3+} were 90.97%, 0.79% and 75.85%, respectively, and the separation coefficient of $\beta_{Zn^{2+}/Fe^{2+}}$ and $\beta_{Zn^{2+}/Fe^{3+}}$ were 1 260 and 3.21, respectively, under the conditions of extractant composition of 20% N263 + 20% n - hexanol + 60% 260# solvent oil, phase ratio (O/A) of 1∶1, oscillation time of 5 min, 25 ℃. Meanwhile, the concentration of zinc in the aqueous phasedecreased from 9.61 g/L to 0.36 g/L by two - stage countercurrent extraction. The stripping rate of Zn^{2+} was 41.86% and more than 97% of Fe^{3+} was stripped with 0.5 mol/L sulfuric acid. Additionally, the mechanism of extraction of metal ions by N263 is anion exchange reaction. The extraction equilibrium isotherms of zinc and iron were plotted, and the thermodynamic functions of the extraction reaction were calculated. The results indicated that the extraction of Zn^{2+} by N263 is exothermic, and the extraction of Fe^{3+} is endothermic. The extraction of Zn^{2+} and Fe^{3+} can proceed spontaneously at room temperature.

Key words: N263; solvent extraction; zinc; iron; separation

引用格式:丁家杰,谈定生,王俊杰,陈哲,李启文,杨健,丁伟中. N263 萃取分离锌铁及其热力学研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(4):70 - 77.

Ding JJ, Tan DS, Wang JJ, Chen Z, Li QW, Yang J and Ding WZ. Extraction separation of zinc and iron with N263 and its thermodynamics[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 70 - 77.

投稿网址:http://kcbh.cbpt.cnki.net　　E - mail:kcbh@chinajournal.net.cn