

溶剂萃取过程动力学研究*

IV. 单液滴法研究HEH(EHP)萃取Co(II)的速率与机理

孙思修 盖会法 高自立 沈静兰

(山东大学化学系)

采用单液滴法考察了水相酸度、钴(II)在水相和有机相的浓度、萃取剂浓度以及温度和介质等因素对萃取速率的影响。结果表明,萃取反应机理是两步界面连续反应。文中对介质的影响也作了讨论。

关键词: 单液滴法 萃取动力学 钴(II) 界面反应

引 言

HEH(EHP)(P507, HA)是一种重要的酸性磷萃取剂。虽然用它来萃取分离金属离子已有大量报道^[1-4],但是对于其萃取动力学却缺乏研究,特别是关于HEH(EHP)萃取Co(II)动力学方面的系统工作还未见报道。溶剂萃取动力学方面的深入研究,对于深入了解其萃取机理和应用动力学因素提高分离效率无疑具有重要的意义。本文在前文基础上^[5],用单液滴法进一步研究了HEH(EHP)萃取Co(II)的速率与机理。

实 验

1. 试剂

- (1)煤油 按文献^[4]方法纯化。
- (2)HEH(EHP) 中科院上海有机所实验厂产品,经铜盐法^[6]提纯,纯度>99%。
- (3)含钴(II)的HEH(EHP)-煤油溶液 将一定浓度的HEH(EHP)煤油溶液与CoSO₄的水溶液接触,制成含钴(II)的有机相储备液,然后再稀释成实验用液。
- (4)其他试剂 均不低于分析纯级。

2. 实验装置及操作

- (1)上升单液滴实验装置及操作同前文^[7]。
- (2)下落单液滴实验装置如图1所示。它主要由进料部分,萃取柱和柱底组成。其中萃取柱的高度可以变化,借此可改变两相间的接触时间。

实验时,将含Co(II)的HEH(EHP)-煤油溶液装入萃取柱中,水相装入高位槽(1)。打开控制活塞(2),水相经毛细管(3)以单液滴形式逐滴逸出,复又形成连续水相。打开控

本文于1986年3月19日收到

本课题得到中科院科学基金的资助

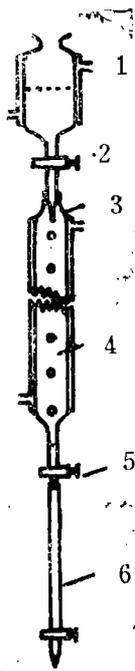


图1 下落实液滴法实验装置图
Fig. 1 Experimental apparatus of falling single drop method

1. 高位槽
high position trough
2,5. 控制活塞
controlled piston
3. 毛细管
capillary
4. 萃取柱
extraction column
6. 刻度集液管
graduation collecting tube

制活塞(5), 水相进入刻度集液管(6)。取此水相, 分析 $\text{Co}(\text{II})$ 的浓度。

实验中需测定下述数据:

N , Δt , 时间内逸出的液滴数

V , Δt , 时间内 N 液滴的总体积

Δt , 液滴经过萃取柱所需时间

整个反萃实验中, 水相 pH 由 $\text{NaAc}-\text{HAc}$ 缓冲溶液保持恒定, $[\text{Na}^+, \text{HAc}] = 0.200 \text{M}$ 。pH 值用 MH-20 E 型 pH 计(日本)测定。水相 $\text{Co}(\text{II})$ 浓度用亚硝基 R 盐分光光度法测定; 有机相先用 2 N 硫酸反萃, 然后取反萃取液按上法分析。

除指明者外, 实验条件为 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.120 \text{M}$, $\text{pH} = 3.10 \pm 0.01$, $[\text{Co}^{++}] = 2.12 \times 10^{-2} \text{M}$, $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(0)} = 0.100 \text{M}$, 体系温度为 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 。

数据处理

按照前文⁽⁷⁾对萃取速率的定义, 萃取速率 R 可由下式求出:

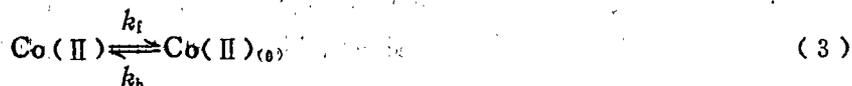
$$R = \frac{V}{A} \frac{\Delta[\text{Co}(\text{II})]_{(0)}}{\Delta t} \quad (\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (1)$$

V/A 值可由下式求得

$$V/A = \frac{1}{3000} \sqrt{\frac{3V}{4\pi N}} \quad (2)$$

式中, 注脚(0)表示有机相; A 为 Δt 时间内流出的有机相呈液滴状态时的表面积 (cm^2); V 为 Δt 时间内逸出的有机相体积 (ml); N 为 Δt 时间内逸出的液滴数。

平衡研究结果表明，在所研究的体系中，HEH(EHP)萃取Co(II)形成单核萃合物。由此假设该萃取反应对Co(II)为一级可逆反应



萃取速率可表示为

$$R = k_f[\text{Co}^{++}] - k_b[\text{Co(II)}]_{(o)} \quad (4)$$

式中， k_f 和 k_b 分别为正、逆向传质系数，是萃取剂浓度 $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}$ 、pH、介质以及温度等多种变量的函数。

由于动力学实验在远离平衡条件下进行，测得的速率为初始速率。因此，在上升液滴实验中，

$$R = R_b = k_f[\text{Co}^{++}] \quad (5)$$

同理，在下落液滴实验中，所测速率值为初始反萃速率 R_f ：

$$R_b = \frac{V}{A} \frac{\Delta[\text{Co}^{++}]}{\Delta t} = k_b[\text{Co(II)}]_{(o)} \quad (6)$$

由(5)、(6)两式，将 $\lg R_b$ 和 $\lg R_f$ 分别对各变量的对数作图，即可确定萃取速率与各变量间的函数关系。

实验结果

实验测定了25°C时萃取速率与 $[\text{Co}^{++}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}$ 的关系，考察了温度、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 等因素对萃取速率的影响，结果绘于图2—8中。

1. c—t关系 从2图中的实验结果可以看出，无论是 $[\text{Co}^{++}]$ ，还是 $[\text{Co(II)}]_{(o)}$ 对时间作图，

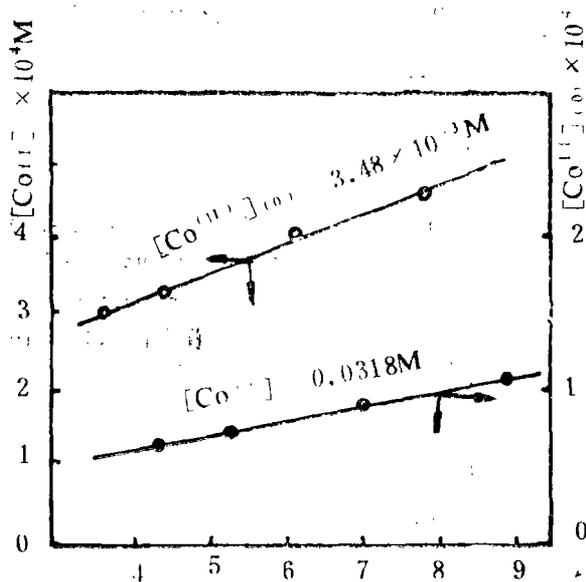


图2 $[\text{Co(II)}]_{(o)}$ 和 $[\text{Co}^{++}]$ 与时间的关系

Fig. 2 The relationship between $[\text{Co(II)}]_{(o)}$ or $[\text{Co}^{++}]$ and time

O, pH=4.11

均存在良好的线性关系。说明上述理论处理是可行的。

2. 对 Co(II) 为一级反应的验证 图 3 中的实验结果表明, $\lg R_f - \lg [\text{Co}^{++}]$ 及 $\lg R_b - \lg [\text{Co(II)}]_{(0)}$ 关系图均为直线, 其斜率分别为 0.94 和 0.95, 接近于 1。说明无论是正向萃取还是逆向反萃, 对钴(II)均为一级反应。由此可以推出, (有机相中的萃合物是单核的。这与平衡研究结果一致。

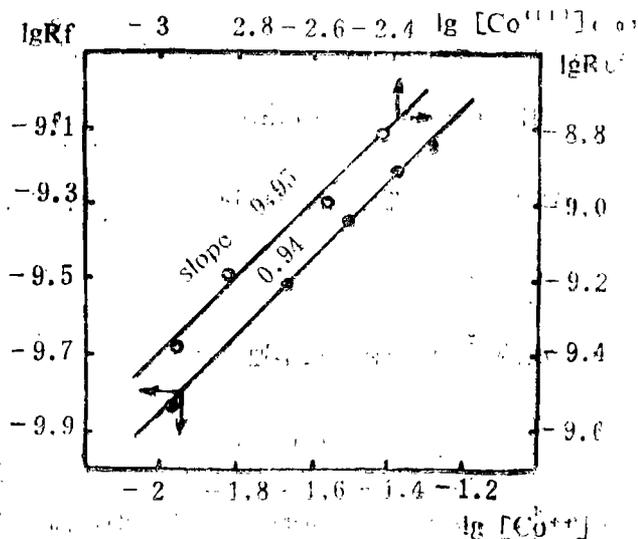


图 3 萃取速率与 $[\text{Co}^{++}]$ 和 $[\text{Co(II)}]_{(0)}$ 的关系

Fig. 3 The relationship between $[\text{Co}^{++}]$ or $[\text{Co(II)}]_{(0)}$ and extraction rate.
O, $\text{pH} = 4.11$

3. $[\text{H}^+]$ 的影响 从图 4 可以看出, 在低 pH 时, $\lg R_f - \text{pH}$ 图的斜率基本为 2, 随着 pH 的

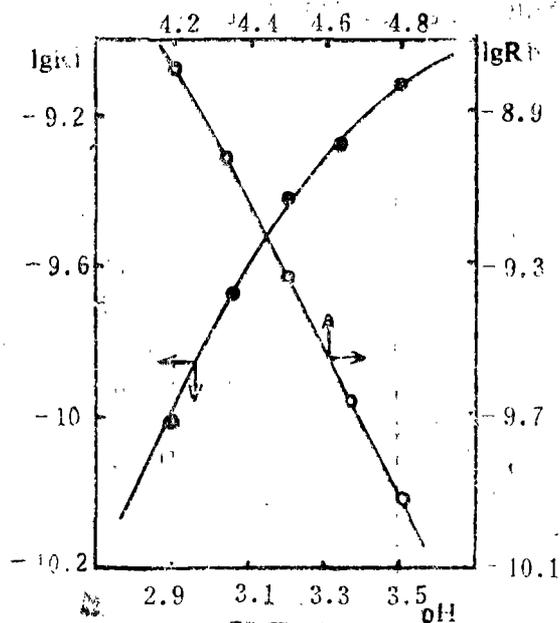


图 4 pH 对萃取速度的影响

Fig. 4 Influence of pH on the extraction rate
O, $[\text{Co(II)}]_{(0)} = .516 \times 10^{-3} \text{M}$

增大，该线的斜率逐渐变小。 $\lg R_t - \text{pH}$ 线与此正好相反，在pH较高时，此线的斜率基本为-2，随着pH的降低，该线的斜率绝对值减小。

4. 萃取剂浓度的影响 萃取剂浓度对萃取速率的影响见图5。从图5可以看出， $\lg R_t - \lg [H_2A_2]_{(0)}$ 线与 $\lg R_t - \text{pH}$ 线相似；曲线斜率随萃取剂浓度的增大而减小，当 $[H_2A_2]_{(0)}$ 较小时，曲线的斜率约为2。

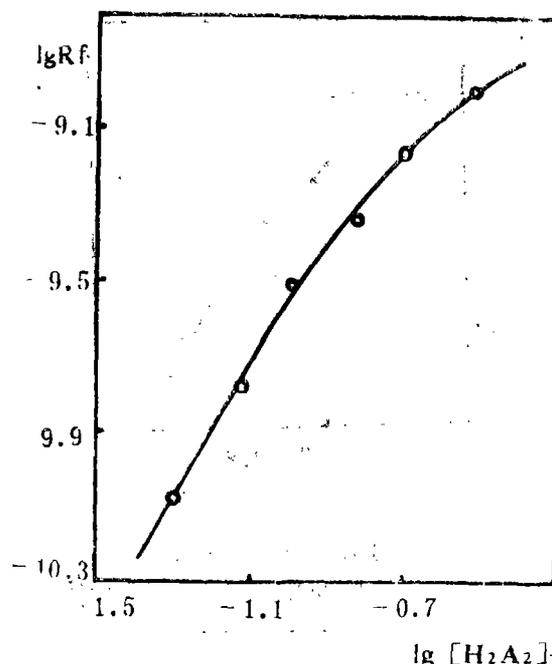


图5 萃取速度对 $[H_2A_2]_{(0)}$ 的依赖关系

Fig. 5 Dependence of extraction rate on $[H_2A_2]_{(0)}$

5. 温度的影响 图6是温度的变化对萃取速率影响的实验结果。该结果反映出萃取速度随温度的升高而加快。由阿累尼乌斯公式求得该实验条件下萃取反应的表现活化能为64.5kJ

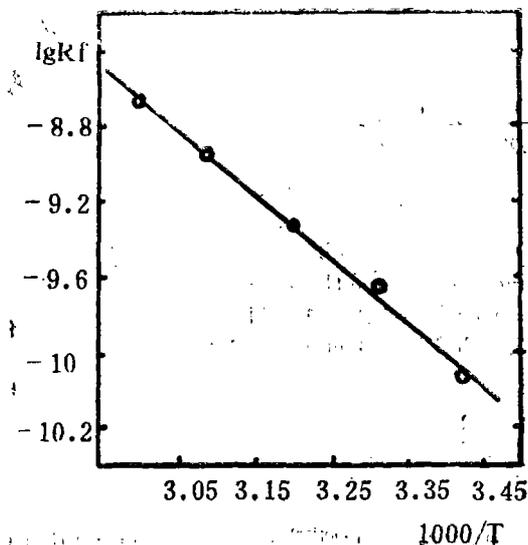


图6 温度对萃取速率的影响

Fig. 6 Influence of temperature on the extraction rate

/mol。

6.介质的影响 介质对萃取速率的影响见图7、8。从图7中可以看出, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 对萃取速率的影响十分明显。 $\lg R_f - \lg [\text{SO}_4^{2-}]$ 线的斜率在 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 较小时趋向于0, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 较大时趋向于-1。这种变化趋势与HDEHP萃取Ni(II)时的情况相似^[7]。图8中的结果说明, $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 对萃取速率的影响不大。

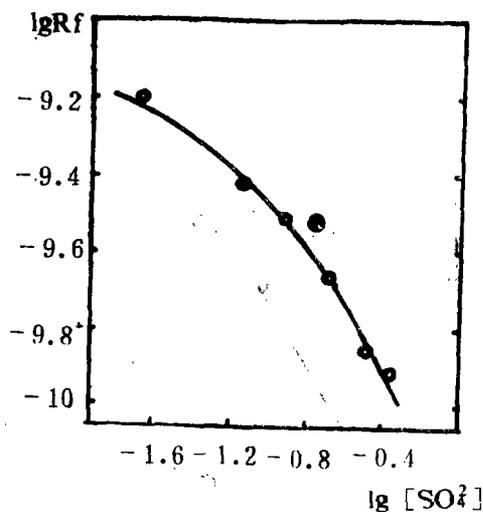


图7 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 对萃取速率的影响

Fig. 7 Influence of $[\text{SO}_4^{2-}]$ on the extraction rate

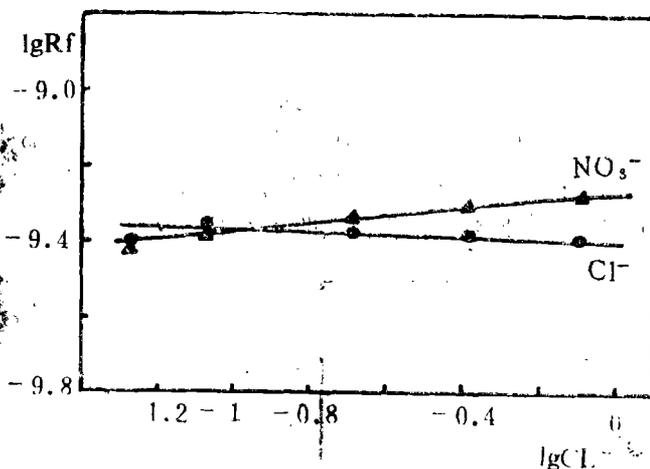


图8 $[\text{Cl}^-]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 对萃取速率的影响

Fig. 8 Influences of $[\text{Cl}^-]$ and $[\text{NO}_3^-]$ on the extraction rate

● L = Cl, pH = 3.00, $[\text{CoSO}_4] = 3.00 \times 10^{-2} \text{M}$

▲ L = NO₃, pH = 3.00, $[\text{CoSO}_4] = 3.00 \times 10^{-2} \text{M}$

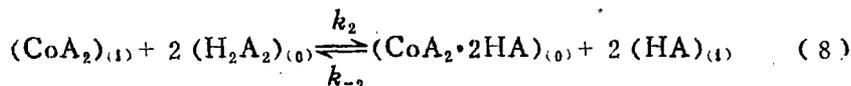
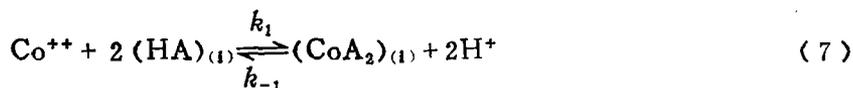
讨 论

1. 萃取机理

文献^[8]结果表明, HEH(EHP)有较强的界面活性。虽然它在非极性有机溶剂中以二聚

体形式存在, 但被吸附在界面上的是HEH(EHP)单体HA。Danesi^[9]进一步指出, 对于这类界面活性较大的萃取剂, 其动力学过程可能为界面化学反应所控制。

图4—5中的结果说明, 萃取动力学过程至少与两个化学反应步骤有关。据此, 提出下述两步界面连续反应机理: (1)水相中 Co^{++} 与被吸附在界面上的萃取剂分子反应生成界面中间配合物; (2)界面中间配合物与有机相本体中的萃取剂反应生成萃合物。在后一步中, 有机相中的萃取剂分子填补了由于第一步反应中界面上所产生的空位



用稳态法处理, 得

$$R_i = \frac{k_1' k_2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^2 [\text{Co}^{++}]}{k_{-1} [\text{H}^+]^2 + k_2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^2} \quad (9)$$

$$R_b = \frac{k_{-1} k'_{-2} [\text{CoA}_2 \cdot 2\text{HA}]_{(o)} [\text{H}^+]^2}{k_{-1} [\text{H}^+]^2 + k_2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^2} \quad (10)$$

式中, $k_1' = k_1 [\text{HA}]_{(i)}^2$, $k'_{-2} = k_{-2} [\text{HA}]_{(i)}^2$; HA和 H_2A_2 分别为HEH(EHP)单体和二聚体; 注脚(i)表示界面; k 为速率常数。

由文献结果^[8], 在本文实验范围内, $[\text{HA}]_{(i)}$ 可视为常数。

理论速率方程(9)、(10)两式可以很好地解释实验结果。按上述反应机理, 有机相中应有萃合物 $\text{CoA}_2 \cdot 2\text{HA}$ 生成, 这与文献结果一致^[5]。

2. 介质的影响

图7中的结果说明, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 对HEH(EHP)萃取Co(II)速率的影响十分显著。这种影响可能是由于在水相中, SO_4^{2-} 与 Co^{++} 形成配合物而造成的:



在这种情况下, $[\text{Co}^{++}]$ 应按下式求算

$$[\text{Co}^{++}] = \frac{[\text{Co(II)}]_{\text{总}}}{1 + \beta [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (12)$$

式中, $[\text{Co(II)}]_{\text{总}}$ 为Co(II)在水相中的总浓度, β 为本实验条件下 CoSO_4 的表观稳定常数。将(12)式代入(9)式, 得

$$R_i = \frac{k_1' k_2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^2 [\text{Co(II)}]}{(k_{-1} [\text{H}^+]^2 + k_2 [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^2) (1 + \beta [\text{SO}_4^{2-}])} \quad (13)$$

在其他条件恒定时

$$R_1 = k' (1 + \beta[\text{SO}_4^{2-}])^{-1} \quad (14)$$

由(14)式可以较好地解释图7中的实验结果。用标准曲线拟合法^[10]求得 $\beta = 18$ 。该值小于文献值,可能是由于离子强度变化所致。

由于 Cl^- 和 NO_3^- 的配位能力较弱,故它们对萃取速率的影响不明显。

由(10)式,反萃速率与 $\text{Co}(\text{II})$ 在水相中的存在形式无关,故 Ac^- 不影响 $\text{Co}(\text{II})$ 的反萃速率。文献^[11]关于HDEHP萃取 $\text{Co}(\text{II})$ 的动力学研究结果与此一致。

参 考 文 献

- [1] PEPARD, D. F. et al., *J. Inor. Nucl. Chem.*, 18, 245 (1961).
- [2] 马恩新等, 中国科学, B(5), 565, (1981).
- [3] 马恩新等, Proceedings of ISEC'80, 80—147.
- [4] 沈静兰等, 山东大学学报, 4, 85 (1982).
- [5] 沈静兰等, 山东大学学报, 4, 70 (1984).
- [6] 沈静兰等, 有色金属(冶炼部分), 5, 55 (1982).
- [7] 沈静兰等, 山东大学学报, 2, (1985).
- [8] 沈静兰等, 应用化学, 1(4), 57 (1984).
- [9] Danesi, P. R., et al., Proceedings of ISEC'83, 83—1.
- [10] 沈静兰等, 化学通报, 1, 37 (1984).
- [11] Cianetti C. and Danesi, P. R., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1 (1), 9 (1983).

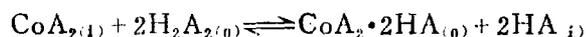
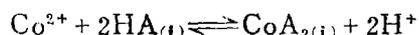
STUDIES ON EXTRACTION KINETICS

IV. MECHANISM OF COBALT(II) BY HEH(EHP) WITH SINGLE DROP METHOD

Sun Sixiu Gai Huifa Gao Zili Shen Jinglan

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

The kinetics and mechanism of the extraction of $\text{Co}(\text{II})$ from sulphate medium with HEH(EHP) in kerosene were studied by mean of single drop method at 25°C. The experimental results indicate that the extraction process is controlled by the following interface reaction:



where (0) and (i) represent the organic phase and interface respectively. The influences of sulphate, chloride and nitrate concentration on the extraction rate were also discussed.

Keywords: single drop method extraction kinetics cobalt(II) interface reaction