

二(2-乙基己基)磷酸萃取Er(III)的

动力学和机理*

乐善堂 李德谦

(中国科学院长春应用化学研究所)

关键词 Er(III), 二(2-乙基己基)磷酸, 萃取, 动力学.

一、引言

H(DEHP) 是HEH(EHP) 和HDEHP的同系物, 它们的结构分别为: HDEHP, $(GO)_2PO(OH)$; HEH(EHP), $(GO)(G)PO(OH)$; H(DEHP), $(G)_2PO(OH)$. 其中G为2-乙基己基.

稀土元素萃取分离工艺化学表明, 溶剂萃取稀土元素对酸度的依赖关系及相邻稀土元素间的分离因素值是选择萃取剂时应优先考虑的因素. HDEHP萃取剂对中、重稀土元素反萃酸度高, HEH(EHP) 是一个优良萃取剂, 但对Er, Tm, Yb, Lu的反萃仍需 5mol/l 的酸. 由于H(DEHP) 分子中不含酯氧原子, 使得它的pK_a值比HDEHP和HEH(EHP) 的高. 从而, 用H(DEHP) 萃取稀土元素时需要的水相酸度更低, 反萃更容易. 而且H(DEHP) 还有可能用于萃取分离铀和其它稀土以及稀土间的分离. 文献[1]报道了H(DEHP) 萃取稀土元素的平衡规律, 而有关其动力学研究还未见报道. 本文采用生长液滴法^[2]研究了H(DEHP) 从HCl介质中萃取Er(III) 的动力学, 考察了Er(III) 浓度、酸度、氯离子浓度、H(DEHP) 浓度对萃取速率的影响, 并讨论了萃取机理.

二、实验

1. 试剂与分析

H(DEHP) 为中国科学院上海有机化学研究所合成, 经铜盐纯化, 含量 $>99\%$. $ErCl_3$ 溶液由纯度 $>99.9\%$ 的 Er_2O_3 和HCl配制而成. 其它试剂均为分析纯.

水相中Er(III) 浓度按文献[3]的方法进行分析, 有机相中Er(III) 用1:1HCl反萃, 然后分析反萃液中的Er(III).

2. 实验装置与实验过程

生长液滴法实验装置如图1所示. 实验时水相从加料口2经三通活塞8流至萃取池5中, 调

* 国家自然科学基金资助课题.

1989年7月14日收到, 1989年12月20日收到修改稿.

节三通活塞8使水相液面维持在适当位置,有机相从加料漏斗1经二通活塞7到喷嘴3,以液滴形式生长、脱离。萃取有机相液滴脱离毛细管口,升至水相液面,形成连续有机相,经溢流管4流出,收集后经反萃进行Er(III)浓度分析。液滴形成所需时间由活塞7控制,用电子秒表记录。除温度影响实验外,其它实验温度控制在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

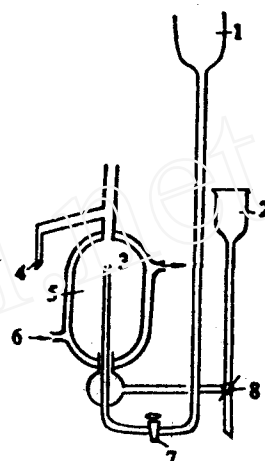


图1 生长液滴法实验装置

- 1——有机相加料漏斗; 2——水相加料口; 3——喷嘴;
4——有机相溢流管; 5——萃取池(约250ml);
6——恒温水夹套; 7——二通活塞; 8——三通活塞。

三、结果与讨论

1. 水相Er(III)浓度的影响

本实验是在远离萃取平衡的条件下进行,正向萃取远大于逆向萃取,故萃取反应的速率可以不考虑逆向传质的影响。

设萃取速率 R 为在单位时间内通过单位表面积进入液滴的Er(III)量,即 $R = \Delta m / S \cdot \Delta t$,因 $\Delta m = V \cdot \Delta[\text{Er(III)}]_{(o)}$,故

$$R = V \cdot \Delta[\text{Er(III)}]_{(o)} / S \cdot \Delta t \quad (1)$$

Δm 为有机液滴生长前和破裂后Er(III)含量变化, $\Delta[\text{Er(III)}]_{(o)}$ 为其浓度变化, V 和 S 分别为有机液滴的体积和表面积, Δt 为液滴生长时间。

在恒温下,萃取速率方程可写成:

$$R = k[\text{Er(III)}]^a [\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}^b [\text{H}^+]^c [\text{Cl}^-]^d \quad (2)$$

当 H_2A_2 , H^+ , Cl^- 各物质浓度恒定时,式(2)可写成:

$$R = k'[\text{Er(III)}]^a \quad (3)$$

其中 k' 为萃取速率常数,对式(3)两边取对数,即:

$$\lg R = \lg k' + a \lg[\text{Er(III)}] \quad (4)$$

以 $\lg R - \lg[\text{Er(III)}]$ 作图,可求得 a 。在恒定水相酸度、离子强度及有机相萃取剂浓度下,测定了不同Er(III)浓度对萃取速率的影响,如图2所示。 $\lg R - \lg[\text{Er(III)}]$ 直线的斜率为0.96,近似为1。这表明萃取速率与Er(III)浓度呈一级关系。这和萃取速率与金属离子浓度常呈一级关系是一致的。

2. H(DEHP)浓度的影响

在恒定水相物质浓度下,考察了H(DEHP)浓度(在有机相中,H(DEHP)以二聚形式存在,用 H_2A_2 表示)对萃取速率的影响,如图3所示。 $\lg k' - \lg[\text{H}_2\text{A}_2]_{(o)}$ 直线的斜率为0.59,即萃取速率与萃取剂浓度呈1/2级关系。Vandegrift等^[4]曾研究过H(DEHP), HEH(EHP), HDEHP等同系物的界面特性,认为H(DEHP)等在非极性有机溶剂中以二聚形式存在,在界面以单体形式存在。因此,根据我们的实验结果可以认为,水相Er(III)首先和界面萃取剂单分子反应。

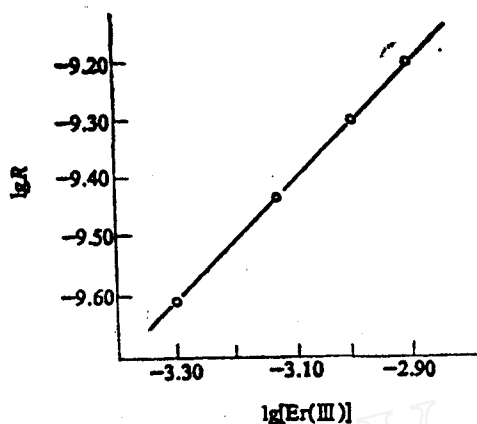
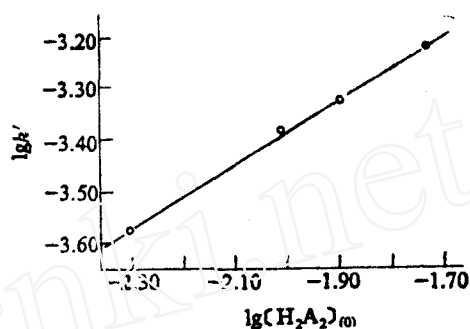


图2 Er(III)浓度和R的关系

$[H_2A_2]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/l}$;
 $[Cl^-] = 0.20 \text{ mol/l}$, $pH = 2.70$.

图3 $lg k'$ 与 $lg[H_2A_2]_{(o)}$ 的关系

$[Er(III)] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[Cl^-] = 0.20 \text{ mol/l}$; $pH = 2.85$.

3. 酸度的影响

在 $pH = 2.70 - 3.15$ 范围内,考察了酸度对萃取速率的影响。当 $[H_2A_2]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/l}$, $[Er(III)] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[Cl^-] = 0.20 \text{ mol/l}$, 水相 pH 值分别为2.70, 2.85, 3.00, 3.15时,测得其相应的 k' 分别为4.07, 3.94, 4.02, 4.04 ($\times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。这表明在此实验范围内酸度对萃取速率没有影响,这可能是界面吸附的H(DEHP)单体分子以未离解的HA形式与水相中Er(III)反应。文献[5]研究了HDEHP从HCl介质中萃取U(IV)的动力学时也观察到类似的情况。

4. 氯离子浓度的影响

在 $[Er(III)] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $pH = 2.85$, $[H_2A_2]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/l}$ 的条件下, $[Cl^-]$ 分别为0.20, 0.40, 0.60, 0.80 mol/l时,测得相应的 k' 分别为3.94, 3.95, 4.02, 4.17 ($\times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)。实验表明 $[Cl^-]$ 对萃取速率也基本没有影响。

5. 温度的影响

恒定各物质浓度,在 $20 - 45^\circ \text{C}$ 范围内测定了温度对萃取速率的影响。由实验测定数据,按阿累尼乌斯公式: $lg k' = (-E_r / 2.303RT) + C$,作 $lg k' - 1/T$ 图(见图4)由直线的斜率求得表观萃取活化能为 $19.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、萃取机理讨论

综合以上实验结果,在本实验范围内,萃取速率方程为:

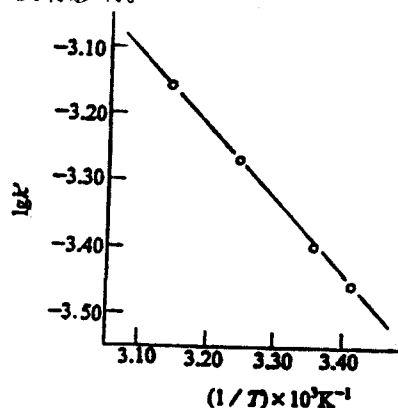


图4 萃取速率常数与温度的关系

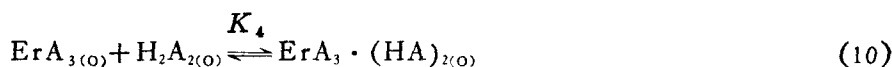
$[Er(III)] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $[Cl^-] = 0.20 \text{ mol/l}$; $[H_2A_2]_{(o)} = 0.01 \text{ mol/l}$;
 $pH = 2.85$.

$$R = k[\text{Er(III)}]^{0.96} \cdot [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{0.59} \quad (5)$$

式中 k 为反应速率常数。

文献[1]实验表明, H(DEHP)从HCl介质中萃取Er(III)时,其萃合物为 $\text{ErA}_3 \cdot (\text{HA})_2$ 。由文献[4]可知,当界面饱和吸附时,H(DEHP)在有机相的最低浓度 C_{min} 比HEH(EHP)的小得多,它们分别为 $\lg C_{\text{min},[\text{H}(\text{DEHP})]} = -5.1$, $\lg C_{\text{min},[\text{HEH}(\text{EHP})]} = -3.6$ 。这表明H(DEHP)在界面的吸附能力高于HEH(EHP)。H(DEHP)是更好的界面活性剂,因此,萃取剂分子与被萃金属离子的结合可能以界面反应为主要形式^[5-7]。

根据以上结果, H(DEHP)从HCl介质中萃取Er(III)的机理可能为:



各式下标(o)为有机相,(i)为界面,未标的为水相。7式为控速步骤,萃取速率方程可表示为:

$$R = k_1[\text{Er}^{3+}][\text{HA}]_{(i)} \quad (11)$$

由(6)式得 $K_1 = [\text{HA}]_{(i)}^2 / [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}$, 则

$$[\text{HA}]_{(i)} = K_1^{1/2} [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{1/2} \quad (12)$$

将(12)式代入(11)式得

$$R = k_1 K_1^{1/2} [\text{Er}^{3+}] [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{1/2} = k [\text{Er}^{3+}] [\text{H}_2\text{A}_2]_{(O)}^{1/2} \quad (13)$$

其中 $k = k_1 K_1^{1/2}$ 。

由理论推得的(13)式和实验得到的(5)式相吻合,说明用此机理解释H(DEHP)从HCl介质中萃取Er(III)是合适的。

参 考 文 献

- [1] 薛理珍, 硕士学位论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1989年。
- [2] Hughes, M.A. et al., *Hydrometallurgy*, **13**, 249 (1985)
- [3] 任英等, *分析化学*, **15** (9), 792 (1987)。
- [4] Vandegrift, G.F. and Horwttz, E.P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 119 (1980)。
- [5] 周祖铭等, *高等学校化学学报*, **9**(2), 108 (1988)。
- [6] Komasaawa, I. and Olake, T., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 367 (1983)。
- [7] 沈静兰等, *应用化学*, **1** (4), 57 (1984)。

KINETICS AND MECHANISM OF Er(III) EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS WITH H(DEHP)

YUE SANTANG LI DEQIAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The kinetics of extraction of Er(III) from hydrochloric acid solutions with H(DEHP) in *n*-heptane is investigated using the growing drop technique. The rate is found to be first order with respect to [Er(III)] and a half order with respect to $[H_2A_2]_{(o)}$. The rate controlling step is found to be the chemical reaction of Er(III) with HA at the aqueous, organic interface. The activation energy for the extraction is calculated.

Key words Er(III), H(DEHP), Extraction, Kinetics.

(上接第224页, Continued from p.224)

complex in the system of uranium(VI)-thiocyanate-ethyl violet-polyvinyl alcohol is investigated. The complex gives maximum absorbance at 550 nm in a solution containing 0.36—0.48 mol/l sulfuric acid. Its apparent molar absorptivity is $5.8 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed for uranium(VI) in the range of 0 to 2.5 $\mu\text{g}/25\text{ml}$. Tolerance limits are determined for various foreign ions. This method has been applied to rapid and direct determination of trace amounts of uranium(VI) in ores and minerals with satisfactory results.

Key words Uranium(VI), Spectrophotometry, Ethyl violet, Polyvinyl alcohol.