

HEHEHP 从硫酸介质中萃取 Y^{3+} 的动力学研究

郑佐西 顾忠茂 吴全锋

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

利用水相酸度可控的恒定界面池,研究了在 298 ± 0.5 K下2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯-加氢煤油- Na_2SO_4 体系萃取钇的动力学,以及在动力学坪区, Y^{3+} 离子浓度、萃取剂浓度、酸度及水相 SO_4^{2-} 和 Cl^- 离子浓度对萃取反应速率的影响,并探讨了可能的萃取机理。实验结果表明,萃取过程为扩散和化学反应混合控制过程。在动力学坪区,萃取过程的速率决定步骤发生在两相界面处。

关键词 动力学研究 萃取 钇 HEHEHP

膦类萃取剂在湿法冶金,尤其在稀土萃取和分离工艺中已获得广泛应用。文献[1-3]报道了膦类萃取剂萃取稀土的动力学研究。但在硫酸盐介质中用2-乙基己基膦酸单(2-乙基己基)酯(HEHEHP,用 H_2A_2 表示)萃取钇的动力学研究尚未见报道。本文旨在水相酸度可控的恒定界面池中,研究HEHEHP-加氢煤油- Na_2SO_4 体系萃取钇的动力学,探讨可能的萃取机理,为稀土萃取工艺设计和改进提供一定的参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

恒定界面池,自制。精密pH计/控制器,美国Colc-Parmer公司产品。精密搅拌器,美国G. K. H公司产品。501型超级恒温槽,上海实验仪器厂产品。53WB型紫外-可见分光光度计,上海光学仪器厂产品。

HEHEHP,上海有机化学研究所产品,质量分数大于95%。 Y_2O_3 ,荧光级,江西省稀土研究所提供。加氢煤油,市售商品。其它试剂均为分析纯。

1.2 实验装置和实验方法

恒定界面池结构示意图和实验流程简图分别示于图1、图2。恒定界面池主要由一带有恒温夹套的玻璃圆筒组成,高为9.5 cm,内径为9.0 cm。反应池上下各装有一搅拌器,中间装有界面隔板环,环上可放置不同直径的中央圆盘以调节界面面积。操作温度是通过与反应池连接的超

收稿日期:1995-05-26 收到修改稿日期:1995-11-13

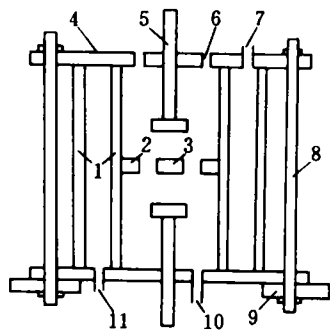


图1 恒定界面池结构示意图

- 1—玻璃圆筒, 2—界面隔板环, 3—中央圆盘,
4—上盖板, 5—上搅拌器, 6—加料孔,
7—恒温水出口, 8—螺栓, 9—下法兰板,
10—出料孔, 11—恒温水入口

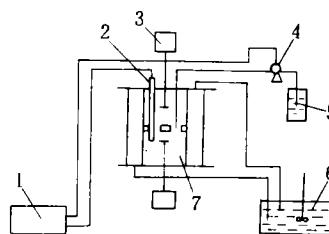


图2 实验流程简图

- 1—pH计/控制器, 2—pH复合电极,
3—转速控制器, 4—输液泵,
5—碱溶液, 6—恒温槽,
7—恒定界面池

级恒温槽控制, 水相酸度由 pH 自动控制器控制在 ± 0.10 范围内, 取样和酸度调节引起的体积变化小于 $\pm 3\%$ 。实验时, 首先加入一定体积经过预热平衡的空白水相, 使其达一定的操作温度, 待 pH 值稳定后, 加入一定体积经过预热至操作温度的有机相。然后加入一定体积的 Y^{3+} 料液, 同时启动两相搅拌器, 核定转速, 计时。每隔一定时间取水相样品, 用 53WB 型紫外-可见分光光度计测量 Y^{3+} 吸光度并计算水相中 Y^{3+} 的浓度, 有机相中 Y^{3+} 浓度用差减法求得。每次实验持续 1—2 h。

萃取体系温度为 298 ± 0.5 K, 界面面积 S 为 23.9 cm^2 , 水相 $c_{Y^{3+}} = 5.13 \text{ mmol/l}$, 萃取剂 $c_{\text{H}_2\text{A}_2} = 0.29 \text{ mol/l}$, $c_{\text{H}^+} = 10.0 \text{ mmol/l}$, 水相介质 $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0.10 \text{ mol/l}$ 。

1.3 实验数据处理方法

实验所测数据均为反应初始时 Y^{3+} 离子浓度随时间的变化, 此时可忽略逆反应和组分浓度变化对萃取反应速率的影响, 因此初始萃取反应速率 $r_0^{[4]}$ 可表示为:

$$r_0 = \frac{V_o}{S} \cdot \frac{dc_{M(o)}}{dt} = -\frac{V_a}{S} \cdot \frac{dc_{M(a)}}{dt} \quad (1)$$

式中, o, a 表示有机相和水相, S 为界面面积, c_M 为金属离子浓度, t 为反应时间, V 为体积。

2 结果和讨论

2.1 搅拌速度对初始萃取速率 r_0 的影响

保持体系中其它条件不变, 改变两相搅拌速度, 初始萃取速率 r_0 随两相搅拌速度变化情况示于图 3。从曲线 1 看出, 当转速低于 200 r/min 时, r_0 随搅拌速度增加而明显上升; 当超过 200 r/min 时, r_0 不再随搅拌速度变化而变化, 即进入动力学坪区^[5]。在此坪区, 在两种可能, 其一是扩散过程较化学反应快得多, 已不再影响萃取反应速率, 反应速率为化学反应控制; 其二是在此坪区并非完全为动力学过程, 扩散过程对反应速率仍有影响, 不过两相膜厚度不再随搅拌速度增加而降低, 即界面对传质的阻碍成为固定因子^[6]。这表明, 萃取过程为扩散和化学反应混

合控制过程。当两相搅拌速度为200 r/min 时,两相界面未出现明显湍动,以下实验均在200 r/min 下进行。

2.2 界面面积 S 对 r_0^* 的影响

更换不同直径的中央圆盘来改变两相界面面积,初始萃取反应速率 r_0^* ($=dc_{M(o)}/dt$) 随界面面积变化关系示于图3曲线2。由曲线2看出, r_0^* 与 S 的变化呈线性关系,且通过原点。这说明,萃取过程的速率控制步骤发生在两相交界面处^[7],即在动力学坪区界面化学反应为速率控制步骤。

2.3 萃取体系中各因素对 r_0 的影响

Y^{3+} 离子浓度变化对 r_0 的影响示于图4。由图4看出, $\lg r_0 - \lg c_{Y^{3+}}$ 呈斜率为1.0的线性关系,这说明在此浓度范围里, Y^{3+} 的萃取反应为一级反应。

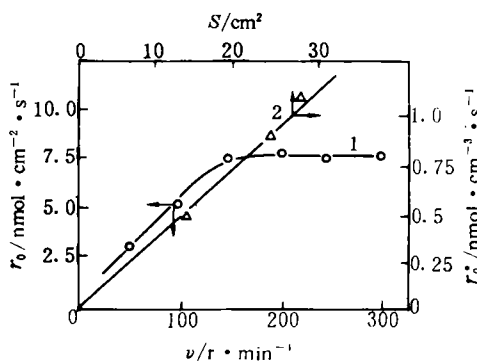


图3 搅拌速度 v 和界面面积 S 对初始萃取速率的影响

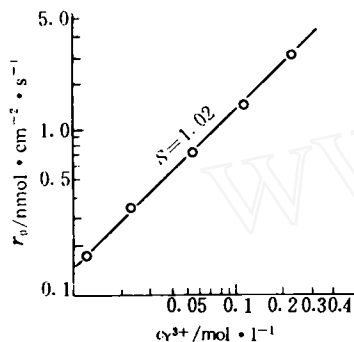


图4 $c_{Y^{3+}}$ 对 r_0 的影响

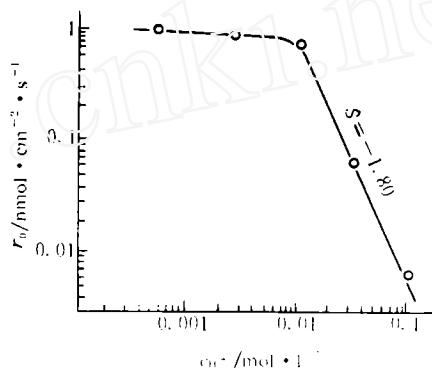
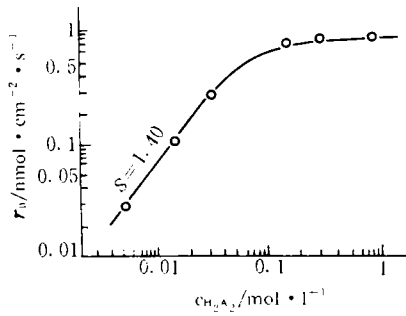
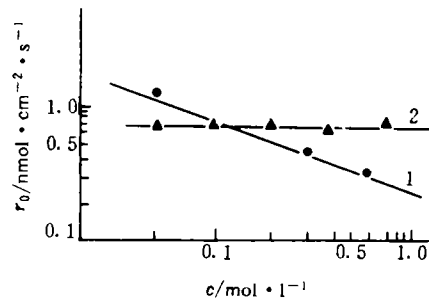


图5 c_{H^+} 对 r_0 的影响

酸度对萃取反应速率 r_0 的影响示于图5。由图5看出,当水相 $pH \leq 2.0$ 时, $\lg r_0 - \lg c_{H^+}$ 呈斜率为-1.80的线性关系,即萃取反应为负二级反应;当 $pH > 2.0$ 时, c_{H^+} 变化对反应速率没有明显影响。这可能由于酸度变化引起萃取机理发生变化所致。

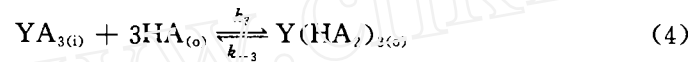
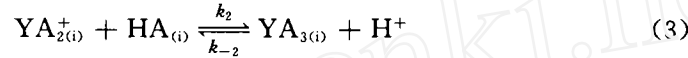
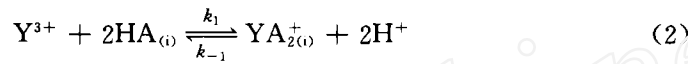
萃取剂浓度 $c_{H_2A_2}$ 对 r_0 的影响如图6所示。当 $c_{H_2A_2}$ 浓度较小时, $\lg r_0 - \lg c_{H_2A_2}$ 呈斜率为1.40的线性关系,当 $c_{H_2A_2} > 0.029 \text{ mol/l}$ 时, $\lg r_0 - \lg c_{H_2A_2}$ 的斜率减小,并随 $c_{H_2A_2}$ 增大而趋近于零。这与高自立等^[8]研究 HEHEHP 萃取 Fe^{3+} 的动力学时的实验现象相似。这说明,随萃取剂浓度变化,萃取过程界面反应机理可能发生变化。

图7是水相介质中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度对 r_0 的影响。 r_0 随 SO_4^{2-} 离子浓度增大而减小,说明 SO_4^{2-} 离子对萃取反应速率有一定阻滞作用,这主要因为 SO_4^{2-} 在水相中与 Y^{3+} 有一定配位作用。而 Cl^- 离子则对 r_0 基本无影响,即在水相中, Cl^- 与 Y^{3+} 无明显的化学作用。

图6 $c_{\text{CH}_2\text{A}_2}$ 对 r_0 的影响图7 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和 c_{Cl^-} 对 r_0 的影响1— SO_4^{2-} , 2— Cl^-

2.4 反应机理探讨

根据实验结果和 HEHEHP 的界面特性^[9,10], HEHEHP 萃取 Y^{3+} 的界面反应机理可描述为:



反应式中, i 表示界面, k 为反应速率常数。其中, 第二步界面化学反应为速率决定步骤。据稳态法, 忽略(3)式的逆反应对 r_0 的影响^[11], 则得 $r_0 = k_1 k_2 \cdot c_{\text{Y}^{3+}} \cdot c_{\text{HA}(i)}^3 / k_{-1} \cdot c_{\text{H}^+}^2$ 。

当萃取剂达界面饱和吸附时, $c_{\text{HA}(i)}$ 为一常数 b ^[9], 则 $r_0 = k_2 k_1 b^3 c_{\text{Y}^{3+}} / k_{-1} \cdot c_{\text{H}^+}^2$ 。从而, 可较好地解释图4、图5中线性部分和图6中斜率为零的实验结果。当萃取剂未达界面饱和吸附时, $c_{\text{HA}(i)} = b c_{\text{H}_2\text{A}_2}^{0.5}$ ^[9], 则 $r_0 = k_2 k_1 b^3 c_{\text{Y}^{3+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{A}_2}^{1.5} / k_{-1} \cdot c_{\text{H}^+}^2$, 基本可解释图6中斜率较大部分的实验结果。此机理和文献[1]中 P204 萃取 Eu^{3+} 的动力学机理相似。

3 结论

HEHEHP 萃取 Y^{3+} 的过程为扩散和化学反应混合控制过程。在动力学坪区, 萃取过程主要由第二步界面化学反应所控制: $\text{YA}_{2(i)}^+ + \text{HA}_{(i)} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{YA}_{3(i)} + \text{H}^+$ 。

参考文献

- 1 Danesi PR, Vandegrift GF. Kinetics and Mechanism of the Interfacial Mass Transfer of Eu^{3+} and Am^{3+} in the System Bis(2-ethylhexyl) phosphate-*n*-dodecane-NaCl-HCl-water. J Phys Chem, 1981, 85(24): 3646.
- 2 Danesi PR, Chiarizia R, Sanad WAA. Transfer Rate of Some Tervalent Cations in the Biphasic System HClO_4 , Water-Dinonylnaphthalenesulfonic Acid, Toluene - I. Transfer Rate of Europium (III) at $t=0$ Determined by Both Chemical Reactions and Diffusion Processes. J Inorg Nucl Chem, 1977, 39(3): 519.

- 3 乐善堂,李德谦. HEHEHP 从硝酸介质中萃取 Er³⁺ 的动力学和机理. 应用化学, 1990, 7(3): 1.
- 4 Kowasawa I, Otake T. Kinetic Studies of the Extraction of Divalent Metals From Nitrate Media With Bis(2-ethylhexyl) phosphoric Acid. *Ind Eng Chem Fundam*, 1983, 22: 367.
- 5 Hanson C. Recent Advances in Liquid-liquid Extraction. In: Hanson C ed. Oxford: Pergamon Press, 1971: 429.
- 6 Danesi PR. The Relative Importance of Diffusion and Chemical Reactions in Liquid-liquid Extraction Kinetics. *Solve Extr Ion Exch*, 1984, 2(1): 29.
- 7 Danesi PR, Chiarzia R. The Kinetics of Metal Solvent Extraction. *CRC Critical Reviews in Analytical Chem.* CRC Press, 1980, 10(1): 5.
- 8 高自立, 孙思修, 沈静兰. HEHEHP 从硝酸介质中萃取 Fe³⁺ 的动力学. 山东大学学报. 1987, 22(1): 108.
- 9 沈静兰, 奚正楷, 高自立. 液-液界面特性的研究——HEHEHP 在水和不同稀释剂体系中界面性质. 应用化学, 1984, 1(4): 57.
- 10 Cox M, Elizalde M, Castresana J, et al. Interfacial Properties and Metal Extraction Chemistry of the Organophosphorus Acids. *Proceedings of ISEC'83. Dever Colorado VSA 1983.* 268.
- 11 Danesi PR, Chiarizia R, Saltelli A. Transfer Rate of Some Tervalent Cations in the Biphasic System HClO₄, Water-dinonylnaphthalenesulfonic Acid, Toluene——I Transfer Rate of Iron(III) Determined by Chemical Reactions. *J Inorg Nucl Chem*, 1976, 38(9): 1687.

KINETIC STUDIES ON YTTRIUM EXTRACTION FROM SULPHATE MEDIA WITH HEHEHP

Zheng Zuoxi Gu Zhongmao Wu Quanfeng

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(93), Beijing 102413)

ABSTRACT

Kinetics of extracting yttrium from sulphate media with mono-(2-ethylhexyl)2-ethylhexyl phosphoric acid(HEHEHP) is studied in a constant interfacial area reaction cell. The effect of stirring rate and interfacial area on extraction rate is investigated. In the kinetic region, the effect of concentrations of yttrium ion, hydrogen ion, HEHEHP, chloride and sulphate ions on extraction rate is also studied. Furthermore, the kinetic mechanism of extraction is discussed based on the experimental results and the interfacial properties of HEHEHP. The experimental results show that the extraction process may be governed by the mixed mechanism of diffusion and chemical reactions. In the kinetic region, the extraction process might be controlled by interfacial chemical reactions.

Key words Kinetic studies Extraction Yttrium HEHEHP