

胶束混合萃取剂体系的双重协萃效应 及萃取动力学

I 双重协萃效应及萃取机理^①

於静芬 黄 亭

(清华大学)

摘 要

研究了胶束混合萃取剂($D_2EHPA-MPA$, MPA 为具有长碳链和胶团化作用的单烷基磷酸)萃取 Al^{3+} 的平衡和动力学特性,发现该混合萃取体系对 Al^{3+} 同时具有双重协萃效应(动力学和热力学协萃效应),测定了协萃络合物的组成,得到了协萃反应方程式。

关键词: 胶束混合萃取剂 双重协萃效应 萃取动力学 萃取机理

近年来,我们发现了一个值得重视的现象:二烷基磷酸与单烷基磷酸组成的混合萃取剂体系,与组成该体系的各单一萃取剂体系相比,在萃取某些金属离子方面,由于产生双重协萃效应和降低界面活性,同时具有萃取能力强、反应速率快和界面活性好的优点^[1-3],这将对萃取工艺的改进和新工艺的开发具有重要意义。对于 $D_2EHPA-MPA-Al^{3+}$ 混合萃取体系,我们发现该萃取体系存在两个区(胶束和非胶束区),在非胶束区内萃取具有双重协萃效应。在动力学研究中,发现两个区动力学特征不同^[4]。为了研究该体系在胶束区内的萃取动力学,必须对该区的 Al^{3+} 的萃取的双重协萃效应和平衡特性加以研究,这方面国内外均未见报导。以下报导这方面的研究结果。

1 试验方法

所用试剂、设备、萃取剂及纯化方法、

Al^{3+} 和萃取剂的分析方法,以及萃取动力学和平衡的研究方法及其数据处理见文献[1,4-7]。

据我们对混合萃取体系界面化学的研究结果^[4],选择了本文试验条件的范围。

2 结果与讨论

2.1 混合萃取体系中MPA的胶团化作用和界面吸附行为

在对混合萃取体系界面化学的研究中,我们发现和单一 MPA 萃取体系一样, MPA 与 D_2EHPA 组成混合萃取剂后 MPA 仍具有胶团化作用^[1,4],因此,混合萃取体系也存在两个区,分别称它们为非胶束区或非胶束混合体系和胶束区或胶束混合萃取体系(分别为图1的BC和CD段所表征)。

如图1所示,在非胶区内,随着 $[MPA]$ 的增加,界面张力(γ)和界面压力(π)分别急剧地降低或增大,说明 MPA 在界面上的吸附急剧

^①自然科学基金项目;1992年8月29日收到初稿

地增加,且只有单分子态的MPA才能吸附在界面上。而在胶束区内随着[MPA]的增加, γ 和 π 则分别略减少或增加而基本上趋于平衡,这是由于此时MPA在主体有机相中形成了反转胶团,所以单分子态MPA在界面上吸附增加很少。这将使MPA在两个区内对 Al^{3+} 的萃取出现不同形式的萃取反应(见2.3.3节)

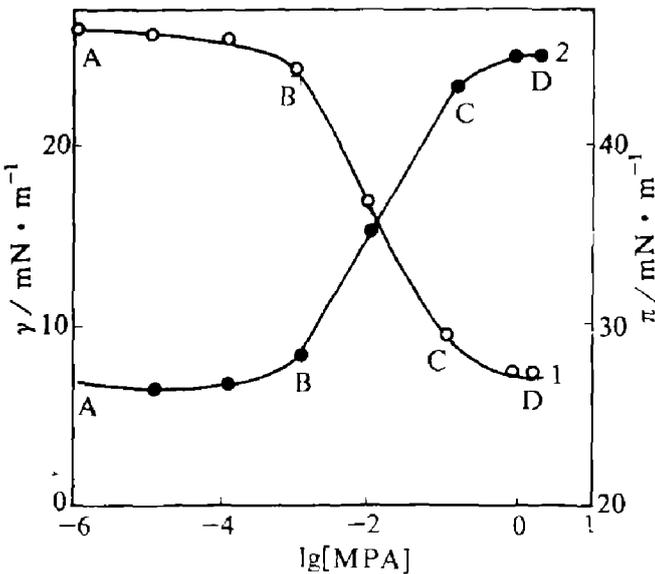


图1 $\gamma(\pi)$ - $\log[MPA]$ 吸附等温线

1— γ - $\log[MPA]$ 曲线; 2— π - $\log[MPA]$ 曲线

试验条件: $[D_2EHPA] = 0.1 \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 0.76$,

$[Al^{3+}] = 0.17 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 正十二烷试剂

2.2 双重协萃效应

在胶束区内,混合萃取剂对 Al^{3+} 的萃取产生了双重协萃效应。如图2、3所示,胶束混合萃取体系的反应速率常数 $k_{混}$, 分配系数 $D_{混}$ 分别大于在相应条件下各单一萃取体系的反应速率常数和分配系数的总和。在二烷基磷酸-单烷基磷酸组成的混合萃取体系对 M^{3+} 的萃取诸如 D_2EHPA -MPA- Fe^{3+} 、EHEHPA-MEHPA- Fe^{3+} (非胶束区)、 D_2EHPA -MPA- Fe^{3+} (胶束区)、 D_2EHPA -MPA- Ga^{3+} 等^[1-5,8-11] 的研究中均发现了双重协萃效应。胶束混合萃取体系为何能加速 Al^{3+} 的萃取反应? 与单一 D_2EHPA - Al^{3+} 萃取体系相比,由于协萃络合物的形成速率快得多,替代了单一 D_2EHPA 萃取 Al^{3+} 的速率控制步骤为脱水机理的缓慢

过程;与MPA相比,也与协萃络合物的生成速率有关。关于胶束混合萃取体系的加速机理及其特点将在另文^[12]中作进一步讨论。

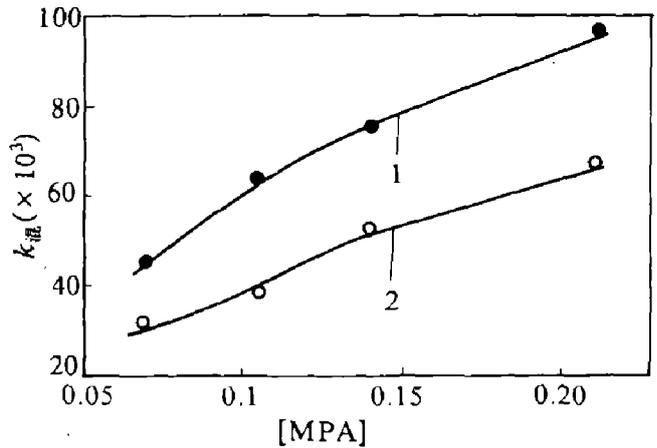


图2 胶束混合萃取体系的动力学协萃效应

1— $k_{混}$; 2— k_1+k_2

试验条件: $[Al^{3+}] = 0.4 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$

k_1 —单一 D_2EHPA 萃取体系($[D_2EHPA]$ 为 0.2 mol/L)之正向反应速率常数; k_2 —单一MPA萃取体系不同[MPA]下之正向反应速率常数; $k_{混}$ —相应浓度(0.2 mol/L D_2EHPA + 不同[MPA])下胶束混合体系之正向反应速率常数

2.3 萃取机理

2.3.1 萃合物的组成

固定其它条件,对胶束和非胶束混合萃取体系进行了 $[D_2EHPA]$ 和 $[MPA]$ 对 Al^{3+} 的分配系数(D)的影响试验,并对各单一萃取体系(D_2EHPA 、MPA)分别进行与混合体系相应浓度下的 $[D_2EHPA]$ 和 $[MPA]$ 对 Al^{3+} 分配系数的影响试验,算出一系列分配系数($D_{协}$),以 $\ln D_{协} - \ln[D_2EHPA]_F$, $\ln D_{协} - \ln[MPA]_F$ (F 为萃取剂的自由浓度)作图得到直线(图4、5),直线斜率分别为1.07, 2.02(近似为1, 2)(胶束混合萃取体系)和1.94, 1.07(近似于2, 1)(非胶束混合萃取体系)。所以协萃络合物中各组分摩尔比为:

(1) 胶束混合萃取体系



(2) 非胶束混合萃取体系



以上胶束混合萃取体系中协萃络合物的组

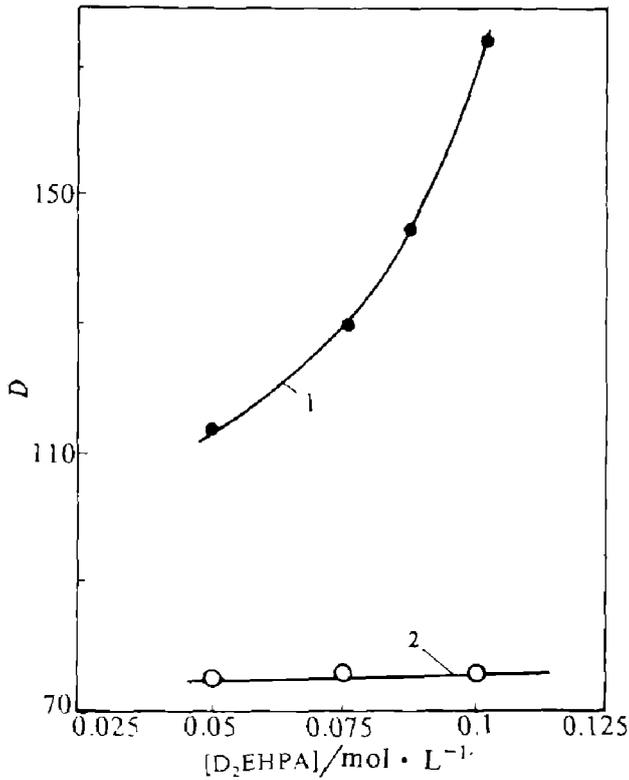


图 3 胶束混合萃取体系的热力学协萃效应

1— $D_{混}$; 2— D_1+D_2

试验条件：同图 2；

D_1 —单一 $[D_2EHPA]$ 萃取体系，不同 $[D_2EHPA]$ 下 Al^{3+} 的分配系数； D_2 —单一 MPA 萃取体系 $[MPA]=0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Al^{3+} 的分配系数； $D_{混}$ —相应浓度 $(0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} MPA + \text{不同 } [D_2EHPA])$ 下混合萃取体系 Al^{3+} 的分配系数。

成与饱和法的试验结果相吻合。

可见，在胶束混合萃取体系中形成的协萃络合物具有与非胶束萃取体系不同的组成。

2.3.2 协萃络合物的核磁共振(NMR)研究

对 D_2EHPA -MPA 混合萃取剂及含不同 $[Al]$ 的萃合物进行了 NMR 的 ^{31}P 谱试验。未萃取时，在 1.5 ppm 处有一单峰，这是 MPA 萃取剂；在 0.43 ppm 处有一单峰，这是 D_2EHPA 萃取剂形成萃合物后，化学位移随萃合物浓度增大有规律地向高场移动，这是由于 MPA 和 D_2EHPA 中的磷酸键分别和 Al 不同程度地发生了配位作用，而 D_2EHPA 和 MPA 中的一个 P-OH 上的 H 不同程度地为

Al 所取代，使 P 原子核的电子云密度不同程度地有所增加，因而使化学位移向高场移动。所以两个萃取剂中的磷酸键均与 Al 发生了配位， D_2EHPA 的 OH 和 MPA 的一个 OH 中的 H 为 Al^{3+} 取代，形成了协萃络合物。

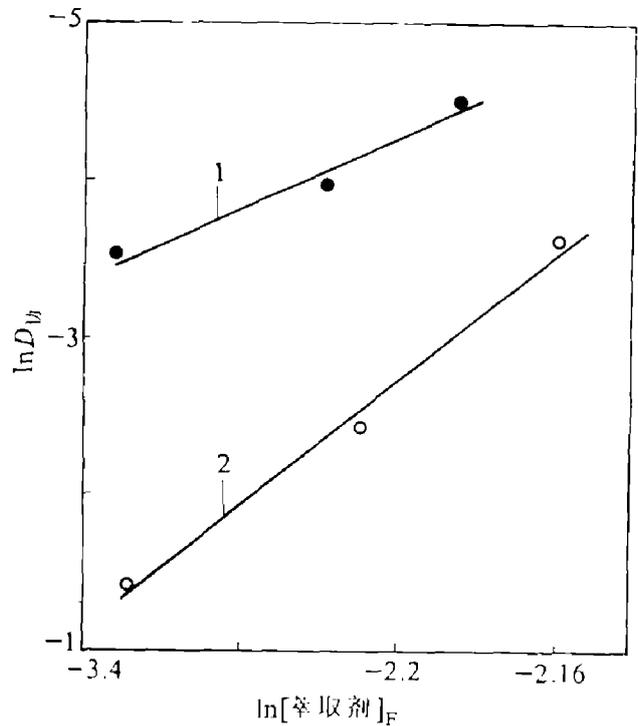


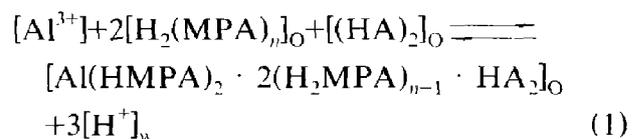
图 4 $D_{混}$ 与 $[萃取剂]_F$ 的关系(胶束混合萃取体系)

1— D_2EHPA 、 $[MPA]=0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其它同图 2；

2—MPA、 $[D_2EHPA]=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，其它同图 2

2.3.3 协萃反应方程式

如前所述，MPA 在本混合萃取体系中与单一 MPA 萃取体系一样，仍具有胶团化作用，而且胶束混合萃取体系萃取 Al^{3+} 的控制反应发生在胶束相内部^[12]，所以在胶束混合萃取剂萃取 Al^{3+} 的过程中，MPA 以胶团状态参加萃取反应。综合上述研究结果，可写出以下协萃反应方程式：



式中 $(H_2MPA)_O$ 表示 MPA 胶团；W、O 分别代表水相和有机相，且 n 为胶团聚集数(与试验条件有关，在一定条件下为常数)； $(HA)_2$ 代表 D_2EHPA 二聚分子。

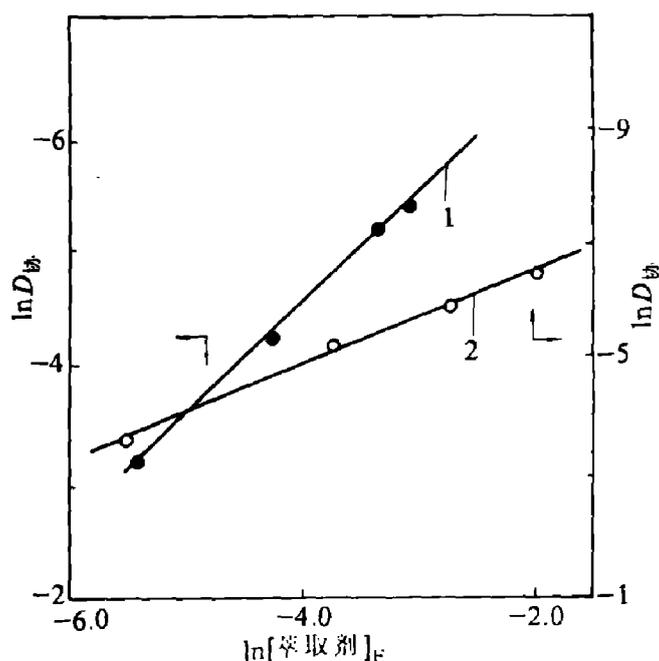
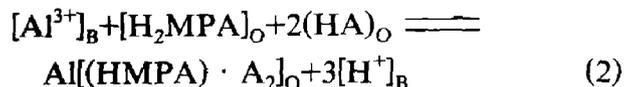


图5 $D_{D_{2EHPA}}$ 与 $[\text{萃取剂}]_E$ 的关系
(非胶束混合萃取体系)

1—MPA, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0.2 \text{ mol/L}$, 其它条件同曲线2;
2— D_2EHPA , $[\text{MPA}] = 0.05 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = 0.0398 \text{ mol/L}$,
 $[\text{Al}^{3+}] = 0.169 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$

业已证明, 非胶束混合萃取体系萃取 Al^{3+} 的控制反应发生在界面上^[4], 同时 MPA 以单分子态吸附在界面上, 所以, 单分子态 MPA 参加了萃取反应。综合上述界面化学和动力学控制机制, 以及萃合物组成的研究可写出以下萃取反应方程式:



式中 H_2MPA 表示 MPA 的单体分子, HA 代表 D_2EHPA 单体分子。

此外, 应该指出, 胶束区内液液界面反应还是存在的: 如图 1 所示胶束区内, 随着 $[\text{MPA}]$ 增加, γ 和 π 分别减少或增加很少, 但这并不是说 MPA 单分子不吸附在界面上, 而是吸附增加很少而已, 因此液液界面反应还是存在的(详见文献^[12])。所以, 严格说来, 胶束区内存在两个反应区, 除胶束反应区外, 还有

液液反应区。当然, 处于主导地位的为胶束反应区, 胶束区内液液界面反应区的萃取反应也以(2)式方式进行。

从以上结果看来, 胶束和非胶束混合萃取体系取 Al^{3+} 的协萃络合物组成是不同的, 因而它们具有不同的平衡机理。

3 结论

(1) 发现了同时具有双重协萃效应(动力学和热力学协萃效应)的新胶束混合萃取体系(D_2EHPA -MPA- Al^{3+} , MPA 具有胶团化作用);

(2) 通过双对数法和 NMR 的研究测定了协萃络合物组成, 通过多方面研究得出了协萃反应方程式, 结果表明, 胶束和非胶束混合萃取体系萃取 Al^{3+} 的协萃络合物组成是不同的。

参考文献

- 1 於静芬, 熊毅钢. 见: Proceedings of the first International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88). Beijing, International Academic Publisher, 1988. 567.
- 2 於静芬等. 有色金属(季刊), 1990, (2): 67.
- 3 於静芬, 吉晨. 高等学校化学学报, 1992, 13(2): 224.
- 4 於静芬等. 金属学报, 1990, 26(6): B385.
- 5 於静芬, 刘涤非等. 铀矿冶, 1989, (2): 18.
- 6 Chiarizia R et al. JINC, 1967, 38: 1367.
- 7 Flett D S. JINC, 1973, 35: 2471.
- 8 李以圭, 崔秉一, 於静芬等. 化学工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1985. 272-281.
- 9 於静芬, 滕藤, 郁强. 有色金属(冶炼部分), 1981, (6): 28
- 10 於静芬, 刘涤非. 见: ICHM'92. Beijing, International Academic Publisher, 1992. 594.
- 11 於静芬等. 见: ICHM'92. Beijing, International Academic Publisher, 1992. 831.
- 12 於静芬等. 胶束混合萃取剂体系的双重协萃效应和萃取动力学 II (拟发表于中国有色金属学报).