

胶束混合萃取剂体系的双重协萃效应 及萃取动力学^①

II 萃取动力学

於静芬

(清华大学)

摘 要

通过萃取动力学、萃取平衡及界面化学的研究,证实了胶束混合萃取剂体系(D_2EHPA - MPA - Al^{3+} , MPA 为具有长碳链和胶团化作用的单烷基磷酸)的控制反应发生在胶束相内部,同时提出了胶束区内两种组分(胶束混合萃取剂体系 D_2EHPA - MPA - Al^{3+} , 单一胶束萃取体系 MPA - Al^{3+})在两个反应区(胶束相和液液界面萃取反应区)内的萃取反应机理,得到了反应速率方程。讨论了胶束混合萃取剂体系的加速机理及其特点。

关键词: 胶束混合萃取剂 动力学 反应机理 速率方程

文献[1]指出胶束混合萃取剂对 Al^{3+} 具有双重协萃效应,并对该萃取体系的热力学协萃进行了协萃络合物组成及平衡机理的研究。文献[2]报导了混合萃取体系存在非胶束和胶束两个区,且在界面化学、萃取动力学、萃取平衡及其机理等方面具有不同的特征。本文主要报导胶束区(胶束混合萃取体系)的动力学。

1 实验方法

试验过程所用试剂、萃取剂、实验设备、 Al^{3+} 的分析方法以及萃取动力学研究方法及其数据处理均同文献[2-4]。以下试验条件范围的选择均根据对界面化学的研究结果^[2]确定。

2 结果与讨论

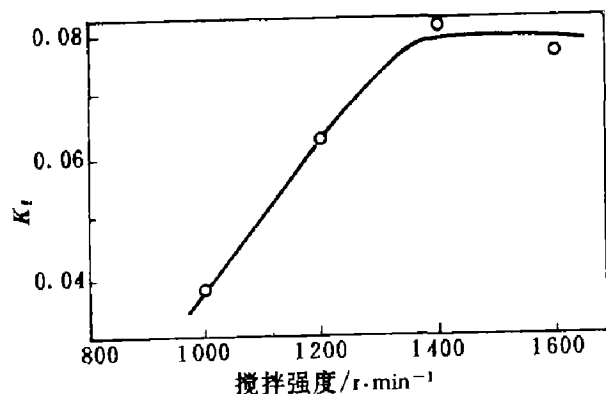
2.1 反应速率方程

反应速率常数与搅拌强度(r/min)关系的研究结果表明(图1):开始时,因扩散因素控制占优势, Al^{3+} 的表观一级正向反应速度常数 K , 随着搅拌强度的增加而增加,达 1 400 r/min 后,由于化学反应速率控制占优势,反应速率随搅拌强度的上升变化不大,故以下动力学试验均在 1 400 r/min 的条件下进行。固定其它条件,分别进行 $[MPA]$ 、 $[D_2EHPA]$ 、 pH 对 Al^{3+} 的反应速率的影响试验,结果列于表1。

利用表1的实验数据,以 $\ln K$, $\ln K'$ 分别与 $\ln [MPA]$ 、 $\ln [D_2EHPA]$ 、 $\ln [H^+]$ 作线性回归,得到6条直线,其斜率分别为反应速率方程中 $[MPA]$ 、 $[D_2EHPA]$ 和 $[H^+]$ 项的指数,从而可建立胶束混合萃取体系的萃取反应速率方程为:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= K'_1 [MPA]^{0.5} [D_2EHPA]^{0.15} [H^+]^{-1.0} \\ &\quad - K'_2 [MPA]^{-1.28} [D_2EHPA]^{-1.0} [H^+]^{1.7} \end{aligned} \quad (1)$$

① 本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于1992年8月29日收到

图1 K_f 与搅拌强度关系

试验条件: $\text{MPA} = 0.15 \text{ mol/L}$, $\text{D}_2\text{EHPA} = 0.05 \text{ mol/L}$,
 $\text{pH} = 0.77$, $[\text{Al}^{3+}] = 0.17 \text{ g/L}$

表1 各因素对 Al^{3+} 萃取反应速率的影响
 (胶束混合萃取体系)

pH	$[\text{D}_2\text{EHPA}]_i'$ /mol·L ⁻¹	$[\text{MPA}]_i'$ /mol·L ⁻¹	K_f /min ⁻¹	K_r /min ⁻¹
1.0	0.05	0.070	0.046	3.51×10^{-3}
1.0	0.05	0.105	0.064	1.41×10^{-3}
1.0	0.05	0.140	0.076	1.03×10^{-3}
1.0	0.05	0.210	0.098	4.89×10^{-4}
1.0	0.075	0.140	0.078	6.4×10^{-4}
1.0	0.100	0.140	0.084	5.1×10^{-4}
1.2	0.05	0.140	0.115	5.1×10^{-4}
1.4	0.05	0.140	0.184	2.1×10^{-4}

实验条件: $[\text{Al}^{3+}] = 0.39 \text{ g/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, v' 为原始浓度,

K_f 、 K_r 分别为表观一级正、逆向反应速率常数

式中 K_f' 、 K_r' 分别表示该萃取反应的正、逆向反应速率常数。

从表1和式(1)可见,随着 $[\text{MPA}]$ 和 $[\text{D}_2\text{EHPA}]$ 的增加, Al^{3+} 的正向反应速率增大,逆向反应速率下降,因而总反应速率将增大;随着 pH 值降低, Al^{3+} 的正向反应速率下降,逆向反应速率增大,导致总反应速率下降。这与胶团形成的规律相一致^[6],即 pH 值的降低和 $[\text{MPA}]$ 的增加有利于 MPA 胶团的形成,从而导致 Al^{3+} 的反应速率增大。同时对萃合物的 ^{31}P 核磁共振谱的研究结果表明,胶束混合萃取体系萃取 Al^{3+} 的过程符合阳离子交换的萃取过程的规律,显然, pH 的增加将导致反应速率的

增加。另外,协萃络合物的生成,除了与 $[\text{MPA}]$ 有关外,与另一组分 $[\text{D}_2\text{EHPA}]$ 也应有关。作者认为 D_2EHPA 对 Al^{3+} 反应速率的影响主要是通过 MPA 胶团的界面浓集效应体现的,即 D_2EHPA 增溶至 MPA 胶团内部或其界面,从而使 $[\text{D}_2\text{EHPA}]$ 高于在主体有机相中的浓度(而控制反应又在胶束相内部),加上协萃效应的影响使 Al^{3+} 的反应速率加速。以上从一个侧面说明了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。同时,除一般规律外,胶团形成规律和胶团界面浓集效应也可进一步阐明上述胶束混合萃取体系的反应速率方程。

2.2 反应机理

众所周知,萃取过程,特别是混合萃取体系反应机理是个复杂问题,国内外对协萃剂加速金属萃取原因的分析往往众说纷纭^[5],而我们发现的新型胶束混合萃取体系则更为复杂,它既有热力学协萃效应,同时又能加速金属离子的萃取速率,并具有胶团的组分等。我们从多方面研究(萃取界面化学,萃取动力学,平衡特性及其机理等)的结果出发,试对反应机理作以下分析。

2.2.1 速率控制步骤的反应位置

作者已经证明该胶束混合萃取体系对 Al^{3+} 的萃取速率^[6]属于扩散和化学反应联合控制机制,作为控制因素之一的化学反应发生位置可能有以下三个区域:有机相或胶束相内部、界面上和水相内部。作者认为该胶束混合萃取体系萃取 Al^{3+} 的速率控制步骤的主要反应区应在胶束相内部,这是基于下述理由和分析:

(1) D_2EHPA 、MPA 在水相中的溶解度很小,但 MPA 却能很好地溶解于非极性溶剂中形成反转胶团^[2],并与 D_2EHPA - Al^{3+} 形成亲油性的协萃络合物^[1]。虽水相组分 $[\text{H}^+]$ 对 Al^{3+} 的萃取反应速率有影响(表1),但这并非萃取反应在水相中进行,而是基于 Al^{3+} 在 MPA 胶团的界面浓集效应和该胶束混合萃取体系服从于阳离子交换萃取过程的规律所致。这就排除了在水相中反应的可能性。

(2) 为了进一步论证萃取反应主要发生在胶束相内部,以及同时还存在液液界面反应区,作者对界面化学与萃取动力学关系的研究结果作了详细分析:

首先将吸附等温线中 $[MPA] > CMC$ 区段(文献[1]中图1的CD段)的实验结果进行处理,经计算所得的 C_m 、 mC_m 与 C_t 的关系示于图2。其中 C_m 为 MPA 单体分子浓度; C_m 为 MPA 胶团浓度; m 为形成胶团的聚集数,在一定试验条件下为常数; C_t 为 MPA 的总浓度。由图2可见,随着 C_t 的增高, mC_m 直线上升,而 C_m 则增加很少,这是由于 MPA 在非极性溶剂中形成了反转胶团,此时随 C_t 的增高增加了胶团的浓度,因而导致 MPA 在非胶束萃取体系(文献[1]中图1的BC段)和胶束混合萃取体系(文献[1]中图1的CD段)的界面吸附行为发生了很大的变化,对非胶束萃取体系,随 C_t 的增加,界面张力(σ)和界面压力(π)分别急剧地下降或上升;对胶束萃取体系,它们分别极缓慢地下降或增加。此时若为液液界面反应控制机制,则 Al^{3+} 的反应速率也应相应地增加很少。但情况并非如此,在胶束区内,随着 C_t 增加, Al^{3+} 的

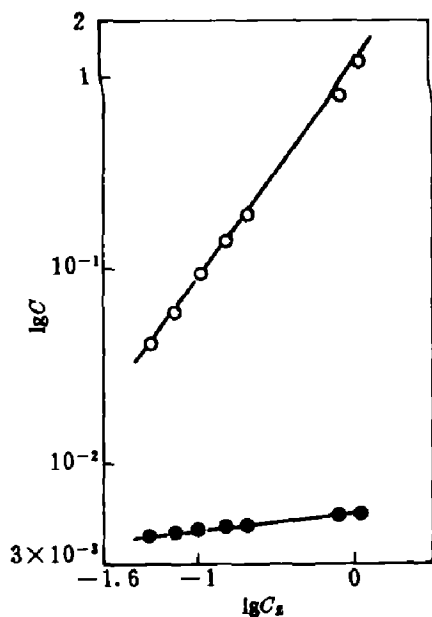


图2 C_m 、 mC_m 与 C_t 的关系

试验条件: $[D_2EHPA] = 0.05 \text{ mol/L}$, $pH = 0.76$,
 $[Al^{3+}] = 0.17 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 溶剂: 正十二烷

○ — mC_m ; ● — C_m

反应速率增加较快(表1),尤其是从非胶束混合萃取体系(表2)向胶束混合萃取体系(表1)过渡时, Al^{3+} 的反应速率的增加较显著。所以该区内 Al^{3+} 的反应速率增加主要是胶团存在的贡献,与界面吸附行为关系不大,即主要不是该区内液液界面反应存在的贡献。

表2 萃取反应速率常数与 $[MPA]$ 关系
(非胶束混合萃取体系)

$[MPA]$ /mol, L ⁻¹	0.01	0.02	0.03	0.04	0.07
K_t/min^{-1}	0.004	0.008	0.010	0.0127	0.0190

试验条件: $[D_2EPA] = 0.15 \text{ mol/L}$, $pH = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$

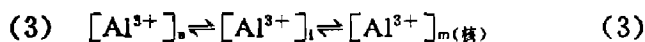
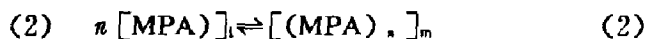
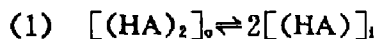
此外,除协萃效应外 D_2EHPA 的存在之所以能增加 Al^{3+} 的反应速率,是因为 MPA 胶团的界面浓集效应在起作用。

综上所述, Al^{3+} 萃取反应速率与有机相组分或胶束相组分、MPA 的界面浓集效应密切相关,而与液液界面吸附行为关系不大,所以控制反应主要发生在胶束相内部,而不是在液液界面。

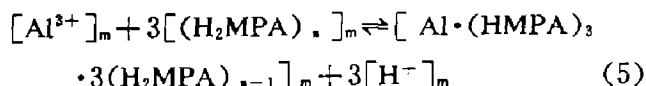
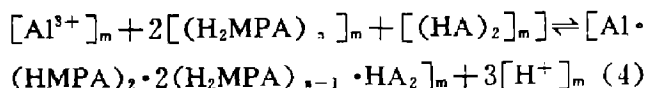
当然,胶束区的液液界面反应还是存在的,因为该区(文献[1]中图1的CD段)单分子态的 MPA 不是不吸附在界面上,而是吸附增加很少,所以液液界面反应同时存在,但不是主要的,胶束区内部的反应才是主要的。

2.2.2 关于反应机理的讨论

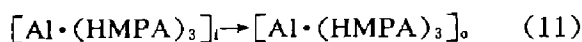
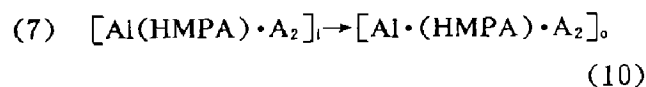
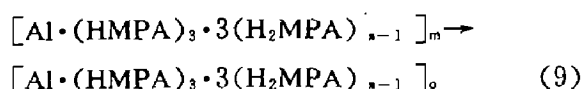
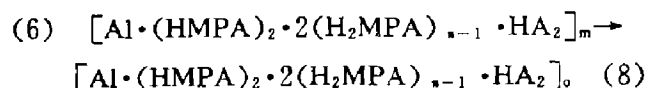
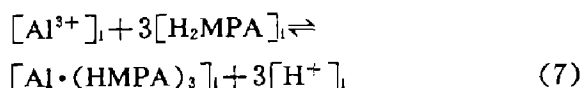
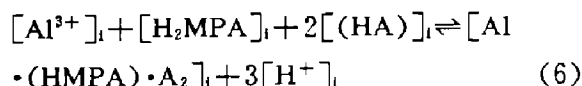
根据作者对单一 MPA- Al^{3+} 及混合萃取体系的界面化学、平衡机理,萃取动力学^[2,7,8],以及本文所报道的研究结果,可以认为该胶束混合萃取体系对 Al^{3+} 的萃取,同时存在两种组分(D_2EHPA -MPA 胶束混合萃取剂组分,单一 MPA 胶束组分)在两个区(胶束和液液界面反应区)(以下分别简称两种组分和两个区)内与 Al^{3+} 进行反应,其萃取反应的基本步骤为:



(4) 在胶束区内发生以下反应:



(5) 在液液界面区内发生以下反应:



其中 m 、 i 、 B 、 O 分别代表胶束相、界面相、水相和有机相、 n 为胶团聚集数。

图3为胶束区 MPA 反转团模型示意图。MPA 胶团由一定数量的单分子态 MPA 分子组成(即胶团的聚集数 n , 它在一定条件下为一常数)。MPA 反转胶团的极性头(亲水头)聚集于胶团的内界, 形成一亲水的芯子(胶团的内核, 以 AB 表示)。而 MPA 的非极性碳氢尾部分(疏水尾, 以 CD 表示) 延伸在非极性溶剂—正十二烷中, 其外面与水相(以 EF、GH 区表示)接触形成了液液界面(以 i 表示)。

图4为胶束区的液液反应区中 MPA 和 D_2EHPA 单分子态的模型示意图。图中 AB 代表有机相区(并以 O 表示), AC、BD 代表水相区(并以 B 表示), i 表示有机相和水相的界面。如图4所示, 单体 MPA 和 D_2EHPA (图4中 $E'F'$ 、 $G'H'$ 分别代表单分子态的 MPA 和 D_2EHPA) 在界面上发生定向排列, 亲水端指向水相 B , 疏水端指向有机相 O 。现在对上列各式并结合图3、4 说明如下:

(1) 式表示了主体相 $HA(D_2EHPA)$ 二聚体

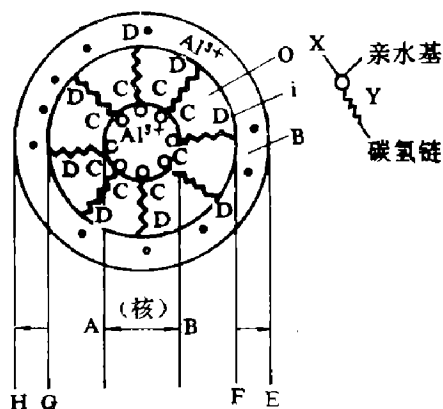


图3 MPA 反转胶团示意图

(氢键缔合的二聚体, 为非极性分子) 向胶束相扩散, 并增溶到 MPA 胶团的疏水部分(亲油部分)。同时主体有机相中一部分 HA 二聚分子解离为单体分子, 吸附到界面上来。(2) 式表示胶团中 MPA 缔合分子与界面上 MPA 单分子处于平衡状态。(3) 式表示在胶束区内 Al^{3+} 的增溶情况: 水相中 Al^{3+} 向界面扩散, 界面上一部分 Al^{3+} 向胶束相扩散, 并增溶至 MPA 胶团的内核和胶团表面区域(由于 Al^{3+} 为亲水性)。(4)、(5) 式则分别表示在胶束区内 Al^{3+} 分别与 MPA- D_2EHPA 混合萃取剂和单一 MPA 萃取剂进行协萃和络合反应, 形成的萃合物向主体有机相扩散((8)、(9)式)。(6)、(7) 式分别表示在界面上的 Al^{3+} 与 D_2EHPA -MPA 混合萃取剂和单一 MPA 萃取剂进行液液界面络合反应, 形成的萃合物向主体有机相扩散((10)、(11)式)。胶束区内胶束和液液界面反应区放出的 H^+ 向主体水相扩散((12)、(13)式)。

应该指出, 以上胶束区内同时存在的各基本反应, 从组分考虑: 以胶束混合萃取体系为主, 单一 MPA 胶束萃取体系为副; 从两个反应区考虑, 两个组分均以胶束反应区为主, 液液界面反应区是次要的。此外, 组成混合萃取体系的另一组分— D_2EHPA , 萃取 Al^{3+} 的反应可忽略不计(因萃取 Al^{3+} 的反应速率和萃取能力都很低)。

2.2.3 胶束混合萃取剂体系加速 Al^{3+} 萃取的原因和特点

综上所述, 胶束混合萃取剂加快了 Al^{3+} 的

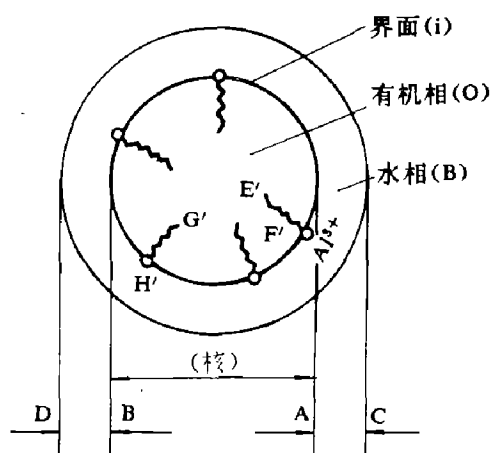


图4 MPA 和 D_2EHPA 在液液界面反应区示意图

萃取反应速率，这不仅与单一萃取体系($MPA-Al^{3+}$ 、 $D_2EHPA-Al^{3+}$)^[8]相比是这样，而且与非胶束混合萃取体系^[2]相比也是这样。其加速原因和特点为：(1) 产生了双重协萃效应，而且由于 MPA 反转胶团的存在，更赋予协萃效应以新的特点；

(2) 双重协萃效应在两个区内都产生，且每个区内都有两个组分的反应；

(3) 机理发生了变化，当非胶束混合萃取体系转化为胶束混合萃取体系时， Al^{3+} 的萃取速率控制步骤的性质，由化学反应控制转化为化学反应和扩散混合控制的机制^[2,6]；反应由液液界面控制^[2]转化为胶束相内部的控制；形成的协萃络合物组成也不相同(见(4)、(6)式)。

在上述加速 Al^{3+} 萃取的诸因素中，应特别重视 MPA 组分的作用和特点。反转胶团在萃取动力学中所起加速作用的特点是它具有既作反

应介质(界面浓集效应)又作反应剂(参加萃取反应，最终进入产物—协萃络合物)的双重作用，从而导致机理发生了变化。这与胶团仅作为反应介质，而其机理不变的胶束催化具有不同的特点。

3 结 论

(1) 通过多方面研究，证实了胶束混合萃取剂萃取 Al^{3+} 的控制反应发生在胶束相内部；

(2) 建立了胶束混合萃取剂萃取 Al^{3+} 的反应速率方程；

(3) 提出了胶束混合萃取剂体系在胶束区内具有两种组分($D_2EHPA-MPA-Al^{3+}$ 和 $MPA-Al^{3+}$)，并分别在两个区(胶束和液液界面反应区)反应的反应机理；

(4) 提出和讨论了胶束混合萃取剂萃取 Al^{3+} 的加速机理及其特点。

参考文献

- 1 於静芬，黄亭. 中国有色金属学报，1993，3(2)：29—32.
- 2 於静芬等. 金属学报，1990，26(6)：B385.
- 3 Fletl D S. JINC, 1973, 35: 2471.
- 4 Chiarigia R *et al.* JINC, 1976, 38: 1367.
- 5 於静芬等. 有色金属，1990，(2)：67.
- 6 於静芬，吉晨. 高等学校化学学报，1992，13(2)：224.
- 7 於静芬，熊毅钢. 见：Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM' 88), Beijing, International Academic Publisher, 1988. 567.
- 8 於静芬. 铀矿冶，1993，12(2)：21.