

921442

ISEC'83

国际溶剂萃取会议

译文集



中国金属学会有色金属冶金学术委员会
中国核学会铀矿冶学会
核工业部北京第五研究所《湿法冶金》编辑部

国际溶剂萃取会议 译文集

核工业部北京第五研究所《湿法冶金》编辑部编 乾 石 敬

1986年 北京

内 容 简 介

本书选译自 1983 年国际溶剂萃取会议论文集, 内容丰富, 涉及面颇为广泛。除论述了液-液萃取体系中的化学反应、新型萃取剂、界面现象、数学模型和萃取工艺在湿法冶金、核能、无机制品等工业上应用外, 还介绍了一些新技术动向, 诸如乳液膜和固体支撑液膜等萃取技术。《译文集》展示了当今国际上溶剂萃取的最新水平, 对于我们了解国际上萃取科学技术的进展以及今后的发展趋势, 将会大有裨益。本书可供从事原子能事业、有色金属湿法冶金、环境保护、化学化工等科研、设计、生产人员及大专院校有关专业师生参阅。

国际溶剂萃取会议译文集

《湿法冶金》编辑部出版

(北京 234 信箱 108 分箱)

通县潮白印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 38.5 印张 字数 960 千字

1986 年 3 月北京第一次印刷 印数 1—4000 册

定价 6.00 元

编 者 的 话

1983年国际溶剂萃取会议于8月26日—9月2日在美国丹佛召开,这是一次大规模的学术盛会。来自30多个国家和地区的600多位专家、学者就溶剂萃取领域中共同关心的问题,进行了广泛的学术交流和研讨。我国也派专家参加了这次会议。

会议出版了论文集,其中收录了282篇论文和报告。该论文集内容广泛、丰富,不仅论述了液-液萃取体系中的化学反应、新型萃取剂、界面现象、数学模型,而且还报道了萃取工艺在湿法冶金、核能、无机制品、水处理等工业上的应用。此外,还介绍了一些新技术动向,诸如乳化液膜和固体支撑液膜等萃取技术。论文集展示了当今国际上溶剂萃取技术的最新水平,对于我们了解国际萃取科学与技术进展以及今后的发展趋势,必将大有裨益。

为了及时地将论文集中主要内容介绍给国内广大读者,核工业部北京第五研究所《湿法冶金》编辑部受中国金属学会重有色冶金学术委员会和中国核学会铀矿冶学会委托,组织有关专业科技人员精选、翻译论文163篇,汇集出版了《国际溶剂萃取会议译文集》一书。该书可供从事原子能事业、有色金属湿法冶金、环境保护、化学化工等科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生阅读。

聂国林、赵百祥二位同志担任了译稿的总审校工作。

参加本书编辑工作的有:赵捷、乔繁盛、李春成、郭亚新同志,囿于水平,加之时间仓促,书中欠妥和错误之处在所难免,望广大读者批评指正。

在本书排印出版过程中,得到农业出版社印刷厂的大力支持和协助,谨致谢意。

《湿法冶金》编辑部

1985年3月

目 录

编者的话

液-液萃取动力学中扩散和化学反应的相对重要性·····	Pier Roberto Danesi (1)
三价锕系元素与三价镧系元素分离的进展·····	C. Musikas 等 (6)
超铀元素的新型有机磷类萃取剂	
——多-(二苯基磷酸甲基)芳烃·····	B. F. Myasoedov等 (11)
用 TBP 纯化铀时杂质的去除·····	D. G. Garratt 等 (13)
从盐酸浸出矿石和精矿的氯化物溶液中回收铀·····	G. M. Ritcey 等 (15)
从湿法磷酸中提铀过程的界面现象·····	Armand Davister 等 (19)
可用于从磷酸溶液中回收铀的几种改良的二烷基磷酸、氧膦协萃体系··	C. Ginisty (22)
LMFBR 核燃料后处理中间工厂的溶剂萃取过程及设备·····	G. Koch 等 (26)
从废核燃料中回收铯——用二壬基萘磺酸	
从硝酸水溶液中萃取铯·····	N. M. Patel 等 (30)
乳化液中萃取剂辐解的模拟研究·····	F. Macásek 等 (33)
以四环素作为某些裂变产物的萃取剂·····	Ieda I. L. Cunha 等 (37)
用双官能团有机磷试剂协同萃取铀和镭·····	A. C. Muscatello 等 (40)
用胺类萃取裂变产物·····	Manfred Beer 等 (45)
磷酸三丁酯 (TBP) 的十二烷溶液和硝酸盐水溶液体系中	
铀和钚的某些氧化还原反应·····	S. Tachimori 等 (47)
从硫酸浸出液中萃取铀和用硫酸铵反萃取的物理化学特性·····	W. Howell 等 (50)
用中性有机磷化合物和多分子胺萃取镭 (IV)·····	B. F. Myasoedov 等 (55)
几种铀钚分离 Purex 流程方法比较·····	G. Petrich 等 (57)
处理 Th-Pu 燃料的托雷克斯改进流程试验·····	G. R. Grant 等 (63)
铀萃取循环中阳离子对形成界面污物的影响·····	G. M. Ritcey 等 (68)
反应堆燃料后处理过程中可代替 TBP 以强化核燃料	
后处理工艺的一些萃取剂·····	D. J. Crouse 等 (74)
从普雷克斯萃取流程的水溶液中除去磷酸三丁酯及其降解产物··	W. Ochsenfeld 等 (78)
在铀的纯化过程中 TBP 降解产物对杂质萃取作用的影响·····	D. G. Garratt (81)
沿脉冲塔的铀浓度分布、测定及其对溶质浓度	
计算的重要性·····	Anthony F. Cermak (85)
用以计算有机酸液-液萃取金属动力学的一般模型·····	M. A. Hughes 等 (88)
溶剂萃取体系中界面化学的激光散射研究·····	R. D. Neuman 等 (92)
某些有机磷萃取剂萃取金属的动力学和机理·····	C. Cianetti 等 (96)
内部反应和界面反应对总萃取速率计算的影响·····	G. Yagodin 等 (100)

8-十二烷基苯磺酰氨喹啉萃取铜的动力学和机理·····	F. Nakashio 等 (102)
研究 Cu/LIX64N 体系萃取动力学的并流恒界面槽·····	M. Bhaduri 等 (107)
LIX63 对用 LIX65N 萃取铜的影响·····	E. Y. O. Paatero 等 (112)
铜萃取过程中的界面现象·····	V. Tarasov 等 (115)
SME529 萃取铜的速率、机理和表面活性剂的影响·····	Yoshikazu Miyake 等 (118)
SME529 萃取镍的动力学和机理·····	Katsutoshi Inoue 等 (122)
用 D2EHPA 从酸性硫酸盐介质中萃取钒 (IV) 的动力学·····	M. A. Hughes 等 (126)
√冠醚萃取钾的动力学·····	M. Yoshio 等 (130)
催化体系中的传质: 胶束、液膜及单液滴·····	K. Osseo-Asare 等 (135)
界面反应的预测·····	Sümer M. Peker (139)
IMI 叶轮泵混合过程的传质特性·····	G. Harel 等 (143)
工业和中间工厂规模的库尼塔的轴向混合特性·····	U. Bühlmann 等 (146)
串联堰盘式萃取塔的研制·····	R. J. Fiocco (150)
新型萃取设备在核燃料后处理中的应用·····	S. B. Koganti 等 (153)
空气脉冲混合澄清器的最佳设计·····	M. Venkataraman 等 (156)
KREBS 溶剂萃取体系的操作特性·····	Alain A. Sonntag 等 (159)
离心萃取器中的相回流·····	G. I. Kuznetsov 等 (164)
液-液萃取中的气体分散·····	Ron Priestly 等 (165)
普雷克斯改进流程萃取设备的比较·····	Barbara J. Smith 等 (169)
往复板式萃取柱按比例放大的方法·····	Andrew E. Karr (172)
带有增强聚结栅格板的液-液萃取塔特性·····	L. Steiner 等 (176)
脉冲萃取柱在铀矿加工工业中的应用·····	L. Clappier 等 (179)
有机相夹带问题及其解决方法·····	Gabriel E. Larrondo (182)
从红土矿的氨浸溶液中溶剂萃取镍钴时杂质的控制和处理·····	D. N. Nilsen 等 (185)
尤雷克斯中间工厂用胺萃取法进行天然铀燃料后处理的试验·····	G. R. Grant 等 (188)
在脉冲柱中用电解还原法反萃取钪·····	H. Goldacker 等 (192)
逆流萃取塔中的液滴尺寸、比搅拌功率和能耗·····	G. Husung 等 (196)
互不混溶的液-液体系中液滴在倾斜板上的聚结·····	Eckhart Blass 等 (200)
脉冲筛板萃取塔中稳态液滴分布·····	M. O. Garg 等 (203)
脉冲萃取柱的滞留量、液滴大小和轴向混合·····	Hans Schmidt (207)
脉冲筛板萃取柱的流体力学之一——在直径三英寸柱中的分散相 滞留量、液滴粒径和液泛流量·····	W. Batey 等 (212)
脉冲筛板塔的流体动力学特性·····	G. Vassallo 等 (216)
LIX64N-ESCAID 和水相接触时连续相类型的转变及夹带特性·····	J. C. Godfrey 等 (219)
在溶剂萃取中应用静电场进行相分离·····	P. J. Bailes 等 (223)
连续液-液萃取柱中分散相的行为·····	G. Casamatta 等 (228)
以氧化还原反应为推动势实现离子组分的液膜分离·····	Makoto Takagi 等 (232)
液膜萃取法预浓集某些铀的裂变产物·····	F. Macásek 等 (235)
在逆流的 KUHNI 萃取器中用表面活性剂乳化液膜选择性萃取铀·····	D. Melzner 等 (241)

用液膜渗透连续过程回收金属离子的进展	M. Protsch 等 (245)
应用 4-酰基吡啶-5-酮提取金属——亲脂铵盐的协同效应	
在液膜迁移法中的应用	J. P. Brunette 等 (246)
在搅拌迁移槽中用含羟基的表面活性剂液膜萃取铜的动力学 ...	Kazuo Kondo 等 (253)
液膜传质的分析和试验研究	H. S. Park 等 (257)
新萃取剂在表面活性剂液膜中的应用	Mamoun Muhammed 等 (262)
KUHNI 萃取塔中的返混研究	Gyula Vatai 等 (263)
根据浓度分布曲线预测液-液萃取塔的传质参数	W. J. Korchinsky 等 (266)
连续流动搅拌槽反应器中的传质	P. M. Bapat 等 (271)
高效填料液-液萃取柱的水力学与传质模型	Reinhard Billet 等 (275)
通过绝对级效率来关联溶剂萃取过程和操作参数	Ertan Yuzak 等 (280)
溶剂萃取脉冲柱空气脉冲器的设计和计算	Arlin L. Olson 等 (284)
在直径 300 毫米脉冲萃取塔中研究普雷克斯 (Purex)	
萃取过程的纵向混合	R. Britsch 等 (287)
液-液萃取器设计的过去、现在和将来	H. R. Clive Pratt (290)
热力学性质在溶剂萃取相平衡计算中的应用	P. F. Bryan 等 (294)
逆流液-液萃取柱中非均匀分散体系的传质	J. J. C. Cruz Pinto 等 (300)
脉冲填料柱的动力学模拟	A. J. F. Simons 等 (304)
用于氯化物浸出系统的新型萃取剂	Raymond F. Dalton 等 (308)
LIX860 系列: 未改性的铜萃取剂	Gary A. Kordosky 等 (313)
用二烷基膦酸萃取分离钴镍	W. A. Rickelton 等 (317)
用新型萃取剂二(2-乙基己基)亚砷从硝酸溶液中萃取铀(VI) ...	Bruce Moyer 等 (320)
作为同类金属溶剂萃取剂的正亚硝基正环己胺	O. Petruchin 等 (325)
铜系元素的代用萃取剂 NN'-二烷基脂族酰胺化学结构	
对萃取性能的影响	Giuseppe Grossi 等 (329)
从浓硝酸中分离铜系元素(III)和镧系元素(III)	
的新双配位基萃取剂	C. Musikas 等 (332)
用辛基(苯基)-N,N-二异丁基甲酰胺甲基氧膦	
从硝酸废液中萃取铜系元素	E. P. Horwitz 等 (335)
从磷酸溶液中萃取镉	S. Stenström 等 (340)
用硫醚从硝酸溶液中萃取铈	Erich Fritsch 等 (344)
锂的溶剂萃取	H. J. Bart 等 (346)
用叔羧酸从硝酸铝溶液中萃取铁(III)	M. I. Stefanakis 等 (351)
用酸-碱溶剂从浓溶液中回收酸	Aharon M. Eyal 等 (354)
用浓盐水改善磷酸的萃取	E. Ben-Yoseph 等 (357)
用醇类从废电解液中萃取硫酸的中间工厂研究	Dante Buttinelli 等 (362)
从煤转化冷凝水中除去大量有机质的溶剂	Donald H. Mohr 等 (365)
用胺类萃取剂回收酸	M. Siebenhofer 等 (371)
用萃取洗提法从酸性废水中回收氨	D. Mackenzie 等 (374)

- 从硫酸盐水溶液中用肟类萃取剂萃取铜.....A. Kostić-Pulek (379)
- 从铜精炼电解液中萃取砷和锑.....Jeffrey M. Cohen (380)
- 用羟基肟萃取剂从氨溶液中分离铜镍.....Corneille S. EK (383)
- 从复杂硫酸盐-磷酸盐溶液中用溶剂萃取法分离锌.....A. Lupu 等 (386)
- 在萃取柱中用三异辛胺-全氯乙烯混合溶剂从氯化物溶液中
萃取分离钴锰.....M. Verhaege 等 (390)
- 一种从酸性溶液中回收镍和钴选择性冶金萃取剂体系.....R. R. Ginslead 等 (394)
- 用膦酸脂溶剂萃取镍和钴.....D. S. Flott 等 (398)
- 用二(2-乙基己基)磷酸作萃取剂溶剂萃取分离钨钼.....N. R. Das 等 (402)
- 用二异丙醚萃取氯络金属酸时稀释剂苯的影响.....Darko Maljković 等 (405)
- 用二异丙醚和正戊醇混合液萃取时常量组分 Fe (III)
和 Ga (III) 的相互影响.....Dubravka Maljković 等 (408)
- 用烷化羟基喹啉从碱性溶液中萃取某些金属.....Taichi Sato 等 (410)
- 从叔羧酸溶液中水解反萃铁的动力学.....Luiz A. C. Teixeira 等 (415)
- 从冶金废液中溶剂萃取铁.....Iginio Colussi 等 (418)
- 溶剂萃取铝、铁及钛的氯化物.....G. Z. Sheng 等 (421)
- 用高分子胺类萃取锌和镉.....Anil K. De 等 (424)
- 用溶剂萃取和非电解法从低品位硫化汞矿中提取汞.....Victor Arenas 等 (426)
- 用溶剂萃取法从含铀锆英石中生产核纯级锆.....D. J. Mac Donald 等 (429)
- 非螯合肟萃取贱金属.....John S. Preston (432)
- 镍萃取剂 LIX64N 的老化和再生.....Mitsuo Takahashi 等 (436)
- 从氰亚金酸盐溶液中溶剂萃取金.....Michael B. Mooiman 等 (440)
- 用溶剂萃取法从氯化物电镀废液中回收和分离铜锌.....P. Van Acker 等 (446)
- 用混合萃取剂从含氮的印刷线路板浸蚀液中回收铜.....G. M. Ritcey 等 (450)
- 从氯化铁浸出液中萃取氯化铜.....T. Danielssen 等 (454)
- 液-液萃取体系中电泳迁移的研究.....K. L. Lin 等 (456)
- 用伯胺 (PRIMENE JM-T) 的苯溶液萃取硫酸和硫酸铀酰.....Miroslav Mrnka 等 (459)
- 取代基对邻-羟基芳基肟萃取铜能力的影响.....R. F. Dallon 等 (461)
- 用 TBP 萃取盐类时萃合物的特性.....Jacques Ly 等 (467)
- 铜镍羟基肟络合物的表征与活性.....M. E. Keeney 等 (470)
- 用三辛基氧磷萃取金属过氧酸盐.....Satoshi Kusakabe 等 (473)
- TBP 体系中铀和钼共萃取.....T. N. Jassim 等 (477)
- ✓ 应用可电离冠醚萃取金属离子.....Richard A. Bartsch 等 (480)
- 溶剂萃取和高效液相色谱中有机化合物的离子对分配.....Göran Schill (483)
- 用耦合迁移膜回收铀.....W. C. Babcock 等 (496)
- 空心纤维管中受促传递的模型.....R. D. Noble (497)
- 用三正辛胺液膜富集和分离金属.....Makoto Harada 等 (502)
- 金属透过支撑液膜的渗透速率: 阳离子和阴离子
载体的扩散阻力及化学阻力.....P. R. Danesi 等 (506)

- 三液相体系中的传质.....L. Boyadzhiev 等 (511)
- 固体支撑液膜的传质速率: 氯化物介质中叔胺盐
- 作为金属载体的研究.....R. Chiarizia 等 (514)
- 固体支撑液膜法回收铀.....Giulio M. Gasparin 等 (518)
- 铀萃取过程中的耦合迁移.....T. J. Hardwich (520)
- 液膜研究: AuCl_4^- 朝着浓度梯度相反的方向迁移.....M. Burgard 等 (525)
- 从发酵液中萃取乙醇的研究.....G. Zacchi 等 (528)
- 从水溶液中萃取乙醇时影响溶剂选择的因素.....C. L. Munson 等 (532)
- 用液态丙烯从水中萃取乙醇.....John G. Vieler (535)
- 液-液萃取——一种回收氮有机化合物与控制污染的方法.....Teh C. Lo (538)
- 应用几种西弗碱整合剂萃取金属.....G. N. Rao 等 (542)
- 用 1-(2-噻唑基偶氮)-2-萘酚作为测定某些过渡金属元素
- 的萃取分光光度试剂.....M. C. Bishwar 等 (545)
- 在螯合萃取和离子缔合萃取体系中金属的萃取和反萃取.....Honjo Takahaharu (548)
- 以雷琐苯乙酮肟盐的形式用萃取分光光度法测定钼.....G. R. Reddy 等 (551)
- 用浸渍三辛基氧磷的聚氨酯泡沫塑料分离铀.....J. Korkisch 等 (553)
- 应用液体阴离子交换法萃取和分离铜系元素.....V. M. Shinde (555)
- 有机含磷化合物与胺体系中铬(III)和铬(VI)的萃取.....V. M. Rao 等 (560)
- ✓用具有冠醚结构的有机试剂萃取比色和荧光测定碱金属和碱土金属...M. Takagi 等 (562)
- 湿法磷酸-硫酸-异丁醇体系相平衡关系.....Steven J. Dougherty (566)
- 含重溶剂体系的液-液平衡数据.....P. O. Ferreira 等 (570)
- 用长链胺氯仿溶液从 6M 盐酸溶液中萃取 Fe(III)Robert W. Catlral 等 (573)
- 胺类萃取体系中稀释剂对分离 Zn(II) 和 Pb(II)
- 的含卤络合物的影响.....Carlo Abbruzzese (576)
- 用溶于苯的三正十二烷基氯化铵和三正十二烷基硫氢酸铵萃取 Cr(VI) ...A. Sastre 等 (580)
- 用混合溶剂 (DEHO + 其它萃取剂 + 甲苯) 萃取镍(II).....M. Aguiar 等 (582)
- 用三-正-十二烷基氯化物苯溶液萃取氯化镉.....J. de Pablo 等 (585)
- 用醇类萃取金属盐时分配平衡的定量处理.....G. Yagodin 等 (589)
- 加压提取天然有用组分的工艺过程和设备.....F. Lack 等 (592)
- 在接近临界条件下用二氧化碳提取和分离某些天然产品.....T. R. Bott 等 (595)
- 超临界萃取溶剂的选择.....G. Brunner 等 (600)

液-液萃取动力学中 扩散和化学反应的相对重要性

Pier Roberto Danesi

(美国 伊利诺斯州 阿贡国立实验室化学部)

前 言

金属的溶剂萃取动力学，一般随体系中化学反应动力学和两相中溶质扩散速率而变化。

事实上，由于萃取过程最终得到一种化学组成不同于初始物料的产品，可见萃取过程中发生了化学键的破坏和生成。在整个反应过程中，当一步或几步反应发生在相内（同相反应），或是发生在液-液界面上（非同相反应），是非常缓慢时，结果都会影响萃取过程的总速率。另外，由于溶质从一个相转移到另一相，因而相和界面间物质的传递情况，也是很值得考虑的重要因素。这意味着扩散过程可能也是决定速率的过程。

然而，由于在大多数有实际意义的萃取过程中，两相或多或少被搅动，扩散过程一般是局限于靠近界面的薄层内，因此在界面两边水相和有机相中的两个稳定液层控制着整个扩散过程（图1）。这两个稳定层，亦即扩散膜的厚度，当然是随萃取设备内流体动力学条件而变化的。只有当这个厚度假定为零时，扩散过程对萃取速率的影响才完全消失。

值得指出的是，界面附近的许多物理化学性质，如粘性、介电常数、密度等，显然和相内不同，但遗憾的是关于这些性质了解的太少。

尽管如此，有关界面的某些知识，可以通过测定界面粘性、界面电位、界面极性和界面张力来得到。然而，除了界面张力外，其它的测定是很困难的，而且结果的解释也仍在争论之中。在这点上，界面张力的研究却是例外，并且特别重要，它能够提​​供萃取剂界面浓度的知识。

通常，萃取剂都是良好的表面活性剂，它们同时具有亲水性和疏水性。由于它们的表面活性，萃取剂具有非常高的界面浓度。这个事实特别重要，它能够促进界面反应的发生。而当这些反应相当缓慢时，它们则起了一种界面阻力的作用。另一方面，如果不考虑反应的场所，化学反应相当迅速时，萃取过程的速率仅由双扩散膜中的扩散过程来控制，这种萃取过程被认为是以“扩散方式”进行的。相反，如果当扩散过程相对于化学反应来说是瞬时过程的话，萃取过程被认为完全由化学反应控制，并以“动力学方式”进行。在这种情况下，为了

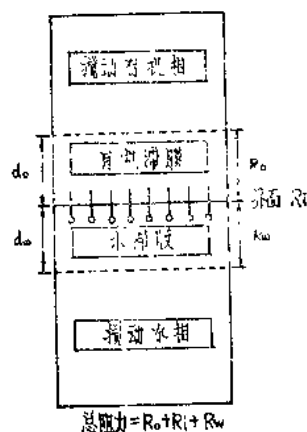


图1 两相溶液体系示意图
表示了扩散膜和界面吸
附萃取剂分子的情况

描述萃取动力学,就需要有关各种溶质化学反应速度方面的知识。只有这时,溶剂萃取动力学才可以完全用化学动力学的概念来处理。

可是,在实际研究工作中,这两种情况之间常常很难划出一条明显的界线。虽然有过关于如何区分过程是受动力学控制还是受扩散控制的报导,并提出过一些准标^[1, 4],但使用起来常常很困难,而且常得不出完全清晰的概念。因此,在许多试验研究中,不能排除有扩散-动力学混合方式存在的可能性。在这种情况下,为了充分描述萃取动力学,需要同时求解描述扩散和化学动力学的一些微分方程^[4]。所以,“混合方式”可以看做是一种与缓慢化学反应一道发生的传质过程。这时,扩散速率和化学反应速率哪一个都不能忽视。

最后,必须指出,仅仅依据试验得到的规律,例如把萃取速率与化学成份关联起来,或把浓度变化与时间关联起来,来判断萃取方式的性质,一般说来是困难的。事实上,既使是非常简单的扩散过程或动力学过程,这些规律也常常相同。

本文对于通常用来评定液-液萃取动力学中扩散和化学反应相对重要性的主要标准,作了概括性的评述。

鉴别萃取方式的标准

用来区别扩散方式和动力学方式的标准是^[1, 4]:

- (1) 萃取速率对两相搅动速率的依赖关系;
- (2) 传热系数和传质系数的比较;
- (3) 活化能的计算。

标准(2)和(3)应用起来较困难,因此只偶尔用来确定萃取方式。按照(2),当传热系数和传质系数同时都取决于相的搅动速率时,就可以得出萃取是以扩散方式进行的结论。但是,测定传热系数存在着一些实验上的困难。此外,这条标准还有一个重要缺点,就是在经历化学反应的多元体系中,被萃物的“真实”传热系数常常很难与其它化学组分的传热系数分开。就标准(3)而论,情况也是如此。

此外,与液-液萃取过程同时发生的许多化学变化,就像扩散过程一样,其特点是活化能有着同样的重要性。

标准(1)似乎用起来较简单,这已在许多研究工作中得到了证实。一般说来,以扩散方式进行的过程,其特点是只要两相的搅动速率增加,萃取速率亦增加(图2, A区)。另一方面,当萃取速率与搅动速率无关时(图2, B区),有时可能认为萃取过程是以动力学方式进行的。其理论是:提高搅动速率可导致扩散膜厚度的减小(图1)。因此,只要萃取过程受扩散控制,搅动可使萃取速率提高。而当扩散膜厚度降到零,仅由化学反应控制速率时,萃取速率就与搅动速率无关。

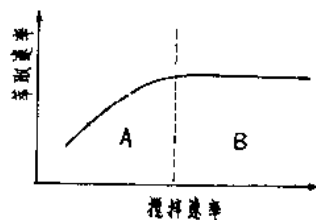


图2 萃取速率与搅动速率的关系曲线

这种理论已运用于两相相互高度分散的强力搅拌反应器,也已用于恒界面搅拌槽。然而,在上述两种情况中,按照标准可能导出错误的结论。在恒界面搅拌槽中,虽然A区已确切表明萃取过程受扩散作用控制,但B区的情况则相反。实际上可以看到,尽管增加搅拌速率,滞

流扩散膜的厚度仍不能进一步减小。这种“空转效应”，可能被误认为是一种动力学方式。

就强力搅拌反应器来说，当运用标准（3）时，同时是很含糊的。事实上，在估算萃取速率时，如果不知道总的界面面积，亦未在计算中加以考虑的话，那么由于界面化学反应而使体系以动力学方式进行时，也会发生萃取速率随搅动速率而增加的情况。这种情况下，A区所见到的曲线上升只表明分散相液滴数目在增加，而不是扩散膜的厚度在减小。此外，B区曲线的平直部分，也不一定表明萃取是以动力学方式进行的。实际上，虽然搅拌速度很大，但分散相液滴数目最终将成为恒量，因为液滴的形成速率这时已等于凝聚速率，而分散相液滴内部循环和混合是不良的。这种情况，当液滴很小而萃取剂又是强表面活性剂时尤为明显。因此，这时曲线的平直部分有可能被误认为是一种扩散方式。

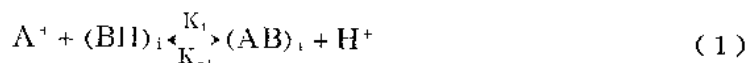
用扩散模拟界面反应

当人们根据观测萃取过程中萃取速率对物质浓度的依赖关系，试图确定控制萃取速率的方式时，会发现很难作出清楚的结论。一个典型的例子是类似界面两步化学反应的扩散情况^[3]。其机理可由下列步骤来说明。

（1）在界面上吸附的萃取剂分子和可萃取的金属离子形成界面络合物。

（2）界面络合物从界面传递到有机相，此时界面空位则由萃取剂有机分子取代。

上述机理，也可用下列方程式来表示。



$$r_i^0 = \frac{K_1[A^+][\overline{BH}]}{[H^+][K_{-2}/K_2] + [\overline{BH}]} \left(\frac{Q}{V} \right) \quad (3)$$

$$K_1' = K_1[(BH)_i] \quad (4)$$

式中 A^+ 代表可萃取的金属阳离子； BH 为萃取剂，下角 i 表示界面上所吸附的物质，上横线“—”表示有机物质； r_i^0 是初始萃取速率； $\left(\frac{Q}{V}\right)$ 为界面面积与水相体积之比；当容积浓度超过 $10^{-3}M$ 时，实际采用的大多数强表面活性的萃取剂，其 K_1' 值是一个常数。

界面流量 $J^0 = r_i^0 \cdot \left(\frac{Q}{V}\right)$ 和 $[\overline{BH}]$ 、 H^+ 的关系

示于图 3。这种关系在使用恒界面搅拌槽所进行的许多萃取动力学研究中已观察到了。

当萃取剂至少有部分溶于水相时，可能出现的另一机理是：

- （1）试剂在有机相和水相之间快速分配；
- （2）金属和其它试剂缓慢生成水相络合物；
- （3）金属络合物在水相和有机相之间快速分配。

这种反应机理可用下列方程表示：

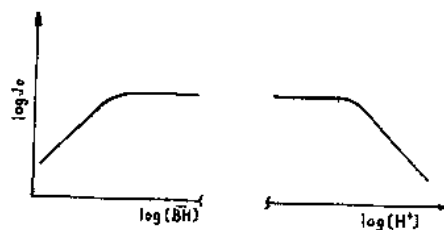


图 3 初始界面流量与界面两步反应浓度的关系



$$K_p = [\overline{BH}]/[BH] \quad (6)$$

$$r_s^0 = \frac{K_1^*}{K_p} [A^+] [\overline{BH}] \quad (7)$$

在低浓度萃取剂和高酸度下, r_1^0 、 r_s^0 与 $[\overline{BH}]$ 、 $[H^+]$ 有着相同的依赖关系。尽管如此, 通过宽浓度范围的试验, 通过研究 $\frac{Q}{V}$ 对萃取速率的影响, 是可以区别两种动力学方式的。另一方面, 如果体系的搅拌不能使得扩散膜厚度显著减小, 并且在界面的水相一边能发生如 (5) 的反应时, 则机理确实会模糊不清。这种情况下, 扩散作用能够得出与 (3) 相同的方程。文献⁽³⁾推导出的萃取速率方程:

$$r_s^0 = \left(\frac{D}{\delta}\right) \left(\frac{Q}{V}\right) \frac{[A][\overline{BH}]}{[H^+]K_c^{-1} + [\overline{BH}]} \quad (8)$$

其中 $\left(\frac{D}{\delta}\right)$ 是平均扩散系数, 它等于扩散系数与扩散膜厚度之比。另外,

$$K_e = \frac{K_F}{K_R} = \frac{K_1^* K_p (BH)}{K_{-1}^* K_p (AB)} \quad (9)$$

$$K_p (BH) = [\overline{BH}]/[BH], \quad K_p (AB) = [\overline{BH}]/[AB] \quad (10)$$

比较方程 (8) 和 (3) 可以看出, 萃取速率对 $[\overline{BH}]$ 、 $[H^+]$, 和 $\left(\frac{Q}{V}\right)$ 具有完全相同的依赖关系。由于两相不能充分混合, 因此在界面水相上发生的、伴随着一步化学反应的扩散作用极其类似于界面上发生的两步化学反应。

上述讨论似乎表明, 要确切地确定萃取方式是不可能的。然而, 当不只使用一种简单的标准时, 情况会截然不同。另外, 体系的化学性质有时对弄清萃取过程是以扩散方式进行, 还是以动力学方式进行大有帮助。一般说来, 当体系中萃取剂能与金属阳离子发生螯合作用 (这意味着金属阳离子的脱水), 而且可萃取的金属 (Cr^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} 等) 具有很低的水交换速率时, 在具备适当的流体动力学条件下, 就有利于以动力学方式进行萃取。这种情况, 在艾根-威尔金斯 (Eigen-Wilkins) 萃取机理中已谈到了。该机理的要点是: 首先迅速形成表层缔合络合物, 随后由配合基慢慢置换原始配位层的水分子。这种 Id 机理 (离解交换机理), 导致以低速水交换为特征的金属离子络合物的缓慢形成。此外, 如果萃取剂界面浓度高而水溶性很低时, 动力学方式可由界面反应来决定。此时, $\left(\frac{Q}{V}\right)$ 和萃取速率之间的正比关系, 如同扩散所控制的过程一样, 必须通过试验来测定。

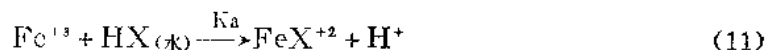
以动力学方式进行的金属萃取过程的实例

可以引用三丁基 (正) 乙酰氧膦酸甲 苯 溶液⁽⁶⁾ (后面用 HX 表示) 从硝酸盐水溶液中萃取 Fe^{+3} , 作为受动力学方式控制的金属萃取体系的一个例子。研究工作是在一个 2150 转/分的高速搅拌槽内进行的, 两相被完全分散。萃取剂与金属结合成六配位的螯合物。螯合过

程中, $\text{Fe}(\text{III})$ 的六个配位水分子由三个 $\text{C}=\text{O}$ 和三个 $\text{N}-\text{O}^-$ 所取代。水溶性氧肟酸交换配位基的反应是非常缓慢的, 这是由于 Fe^{+3} 的水交换速率常数较低 ($1.5 \times 10^2 \text{ 秒}^{-1}$) 的缘故。而且, HX 显示出相当大的界面活性 (图 4), 它在有机相与水相之间的分配系数也相当大, $K_p = 40$ 。由此可见, 在强搅拌条件下, 以缓慢化学反应为特征的动力学方式很可能存在。

简单地说, 当 FeOH^{2+} (有足够的酸抑制水解作用) 和逆反应 (速率被外推至时间为零) 的影响不加以考虑时, 在我们所期望的动力学方式下, 萃取速率类型和萃取剂浓度的相关性如下:

(1) 水相动力学方式。这种情况下, 体系可用下列方程表示:

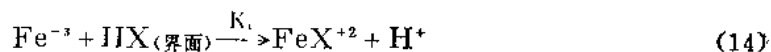


$$r_a^0 = \frac{K_a}{K_p} [\text{Fe}^{+3}] [\overline{\text{HX}}] \quad (12)$$

$$K_p = [\overline{\text{HX}}] / [\text{HX}] = 40 \quad (13)$$

r_a^0 和 $[\overline{\text{HX}}]$ 的关系表示在图 5A。

(2) 界面动力学方式。该体系可由下列方程表示:



$$r_i^0 = K_i \left(\frac{Q}{V} \right) [\text{Fe}^{+3}] [(\text{HX})_i] = K'_i \left(\frac{Q}{V} \right) [\text{Fe}^{+3}] \quad (15)$$

$$K'_i = K_i [(\text{HX})_i] \quad (16)$$

图 4 数据表明, 当 $[\text{HX}] > 10^{-3} \text{ M}$ 时, HX 的界面浓度 $[(\text{HX})_i]$ 是个常数。在界面饱和之前, 界面浓度用下列方程代替:

$$[(\text{HX})_i] = \frac{[\overline{\text{HX}}] \theta}{1 + [\overline{\text{HX}}] \theta} \quad (17)$$

式中 θ 是朗缪尔 (Langmuir) 吸附常数。 r_i^0 和 $[\overline{\text{HX}}]$ 的关系表示在图 5B。

(3) 水相——界面动力学方式。这种情况下, 总萃取速率只是 r_a^0 和 r_i^0 之和。

$$\begin{aligned} \text{即: } r_{\text{总}}^0 &= r_a^0 + r_i^0 = [\text{Fe}^{+3}] \left(\frac{K_a}{K_p} [\overline{\text{HX}}] + \right. \\ &\quad \left. + K'_i \frac{Q}{V} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

$r_{\text{总}}^0$ 和 $[\overline{\text{HX}}]$ 的关系表示在图 5C。

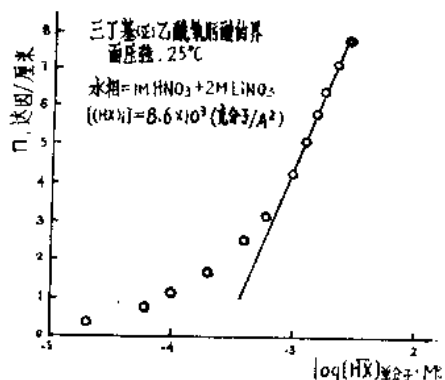


图 4 界面压强与萃取剂浓度的关系

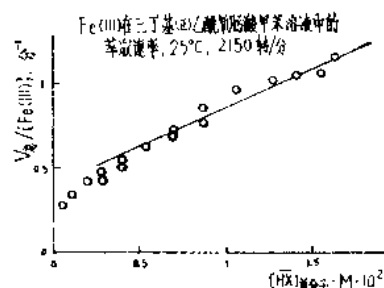


图 5 萃取速率与用于水及界面反应的萃取剂浓度之间的关系

初始萃取速率与 Fe(III) 初始浓度之比, 和有机相中 HX 单体浓度之间的依赖关系表示在图 6。

该图清楚表明, 所有速率数据组成一条不通过轴原点的直线。这是缓慢的水相和界面化学反应综合影响的结果。

根据直线斜率和 K_p , 可估计出 $K_a = 11 (\text{M}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1})$ 。这个值与文献(7)报道的 Fe(III) 配位基的许多置换反应的速率常数非常一致。这就进一步为萃取过程完全以动力学方式进行的说法提供了证据。

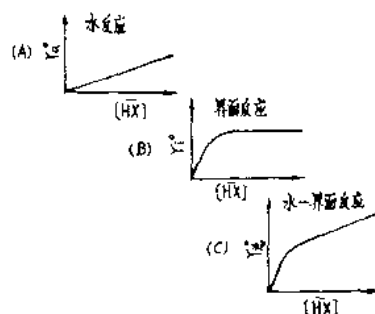


图 6 萃取速率和 Fe(III) 浓度之比与萃取剂浓度的关系

参 考 文 献

- [1] C. Hanson, Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, C. Hanson, Ed., pergamon Press, oxford, 1971, chap, 12
- [2] D. A. Frank-Kamenetskii, Diffusion and Heat Transfer in chemical kinetics, plenum press, New york (1969).
- [3] P. R. Danesi, G. F. Vandegrift, E. P. Horwitz, and R. Chiarizia, J. phys. chem. 84, 3582 (1980)
- [4] P. R. Danesi and R. Chiarizia, The Kinetics of Metal solvent Extraction, CRC Critical Reviews in Analytical chemistry, CRC press, Vol. 10, No. 1 (1980)
- [5] M. Eigen and R. W. Wilkins, Mechanism of Inorganic Reaction, advances in chemistry series, No. 49, Am. chem. soc., Washington, D. C. (1965)
- [6] R. Chiarizia, P. R. Danesi and S. Fornarini, J. inorg. Nucl. chem. 41, 1465 (1979)
- [7] A. E. Martell, Editor, coordination chemistry, Vol. 2, ACS monograph 174, Washington, D. C. (1978)

(乔繁盛 译 李春成 校)

三价锕系元素与三价镧系元素分离的进展

C. Musikas P. Vitorge D. Pattee

(法国 FONTENAY-AUX-ROSES核研究中心)

前 言

将高放射性废物中长半衰期的 α 放射体与短半衰期的 β 放射体分离开, 有利于核废料的安全贮存。分离过程是很复杂的, 主要是缺少分离三价锕系元素与三价镧系元素的有效方法。目前已有的各种分离方法均有很多缺点, 尤其严重的一个缺点是产生大量放射性废物。现将

这些方法简介如下:

特拉美克斯 (TRAMEX) 法^[1], 该法主要是用叔胺的盐酸盐 (阿拉明336-HCl) 从酸度为0.02—0.025M的 10—11M LiCl溶液中, 选择性萃取三价铜系元素。除了水溶液产生的废物外, 该法还很难操作, 因为辐射分解作用使pH值难于缓冲。

塔尔斯皮克 (TALSPEAK) 法^[2], 该法主要是用二 (2-乙基己基磷酸 (HDEHPA) 的二异丙基苯溶液, 从含有羧酸和二乙撑三胺五乙酸 (DTPA) 的水溶液中选择性萃取三价镧系元素。与特拉美克斯法相比, 该法的废液问题不那么严重, 而且能萃取混合物中的主要组分 (镧系元素)。但由于存在着pH值缓冲问题, 以及萃取动力学缓慢, 在逆流萃取分离过程中, 未能得到根据分批萃取试验的分配比所预计的分离系数。

硫氰酸盐法^[3]: 该法是用阴离子交换树脂从浓 NH_4NCS 溶液中选择性吸附三价铜系元素。这种方法会产生大量废液, 并有其特殊的麻烦, NH_4NCS 受辐射分解为元素硫就是其中之一。由于上述这些原因, 促使我们寻找用于分离铜系元素与镧系元素的新型萃取剂, 这些萃取剂应满足下列要求:

- (1) 水相不应含有无机盐, 而且必须自身起缓冲作用 (低pH值);
- (2) 必须优先萃取三价铜系元素;
- (3) 萃取和反萃取动力学一定要快。

这些萃取剂的另一个基本化学条件是要有合适的配位体, 它对5f三价离子的亲合力应比对4f的大。为了对几种配位体进行比较, 我们应用了 S_F (分离系数) 这一概念, 即:

$$S_F = 2(\Delta G_{Ac(III)} - \Delta G_{Ln(III)}) / (\Delta G_{Ac(III)} - \Delta G_{Ln(II)})$$

式中: ΔG 是生成每对铜系元素 (III)-镧系元素 (III) 相应络合物时的自由焓。表1列出了Am (III)-Eu (III) 的某些 S_F 值。

表1 与所选配位体相应的Am (III)-Eu (III) 的 S_F 值

配 位 体	络 合 物	S_F	给予体原子的负电性
F^-	MF^-	-0.081	4.0
CH_3CO_2^-	$\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)^{2+}$	0.03	3.5
N_3^-	$\text{N}(\text{N}_3)^{2+}$	0.93	3.0
邻二氮菲 (phen)	$\text{M}(\text{phen})^{3+}$	0.69	3.0
TPTZ	$\text{M}(\text{TPTZ})$	0.38	3.0

可以看出, 其给予体原子带负电性较低的配位体分离系数最大。对于铜系元素与镧系元素的分离来说, 含氮和含硫的给予体, 要比含氧给予体的配位性能好。因此, 接着便研究了几种含N或S给予体原子的萃取剂。

氮给予体

在能够优先络合三价铜系元素的各种含氮配位体中^[4-6], 我们选择了芳香族的多亚胺类, 因为向含有活性给予体的基本结构中添加脂肪族官能团, 有可能使它们亲脂。采用商

品2,4,6三(2吡啶基)1,3,5三氮杂苯(TPTZ, 图1)时,取得了最有希望的结果。

TPTZ是一种二元配位体($pK_{a1}=3.8$, $pK_{a2}=2.7$),在极性稀释剂中它的溶解度相当低,必须添加一些亲脂性的萃取剂,以便增加其溶解度,并生成金属的亲脂性中性络合物。

还试验过两种酸性萃取剂,即 α -溴己酸(HA)和二壬基萘磺酸(图1)。

用HA-TPTZ的癸醇溶液萃取三价的5f和4f离子

用羧酸萃取三价镧系元素时,这些元素的分配比与其原子序数关系不大,这是与二(2-乙基己基)磷酸或2噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)等酸性萃取剂不同的。因此,羧酸作为协萃体系中的酸性萃取剂,用来分离4f组和5f组离子是适宜的。选用 α -溴己酸(HA)为萃取剂是因为其 $pK_a(=3.0)$ 较低(羧酸的 $pK_a=4.5$),故可在低pH值条件下进行萃取。

添加 α -溴己酸后,提高了TPTZ在癸醇中的溶解度,说明所得到的是一种 $(HA)_2TPTZ$ 加合物。其生成常数不大($K=50$),表明HA和TPTZ是通过氢键键合的。Am(III)和Eu(III)的分配比与 C_{HA} 、 C_{TPTZ} 以及pH值的函数关系分别示于图2、图3和图4。

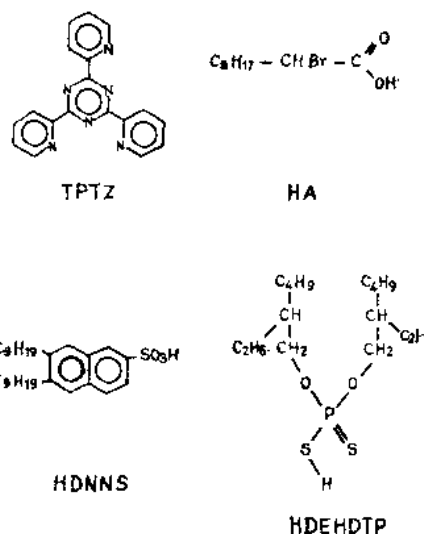


图1 本研究所用的萃取剂

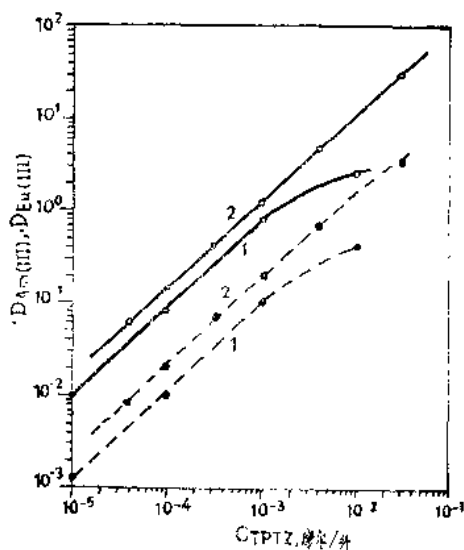


图2 Am(III)和Eu(III)的分配与TPTZ浓度的函数关系

有机相: 1—0.1M α -溴己酸的癸醇溶液
2—0.1M α -溴己酸的癸醇溶液
水相: 1—1M KNO_3 , pH=3.25
2—1M KNO_3 , pH=2.8

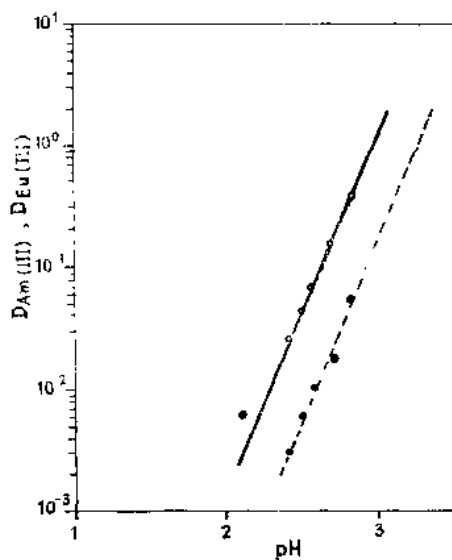


图3 Am(III)和Eu(III)的分配与pH值的函数关系 (1M KNO_3)

有机相: 0.1M HA + 0.01M TPTZ的癸醇溶液