

冶金反应动力学理论学术讨论会
第二届全国炼钢理论学术讨论会

论文集

(下)

1982年4月12~16日

四川·重庆

中国金属学会冶金物化学术委员会

重庆大学印刷

前 言

冶金反应动力学及第二届炼钢理论学术讨论会于一九八二年四月十二日至十六日在四川省重庆市重庆大学举行。

会议收到有关钢铁和有色金属冶金反应动力学等方面的论文40篇，分上下两集统一印刷，作为会议资料。

由于交稿期限延续较长，文集分批付印，故无法分类编排，以论文收到日期先后为序。

论文均以原稿为准，印刷校对难免有错误之处，尚祈见谅。

下 集 目 录

前

真空氧氮精炼炉吹炼参数的研究	杨念祖等 (1)
0—8045(羟肟)萃取铜动力学研究	赵源泽等 (11)
按周期式操作的冶金还原气造气炉的数学模型	刘栋昌等 (21)
$Ti-Cl-H-N$ 体系动力学	曹志荣等 (40)
流态化床电积镍及其动力学研究	杨松青等 (61)
用CVD法合成 Nb_3Sn 超导体的沉积速度和渗碳机理研究	曾庆琳 (73)
熔盐电解电流损失的研究 II 溶解 $PbCl_2$ 电解时铅损失的动力学	沈时英 (80)
ZnS 硫酸高铁溶解动力学初步探讨	施惠娟 (91)
高压氢还原钨酸铵溶液动力学研究	储少军等 (101)
元素硫的歧化反应动力学研究	邓彤等 (116)
铜置换分离贵贱金属的动力学研究	熊宗国等 (131)
钢渣提钒浸取动力学数学模型探讨	朱肇森等 (141)
√ 交流电渣重熔过程中的成份变化 第一部分 理论研究	魏季和等 (159)
通过传热数学模型预测高炉炉底的散热损失及热破损深度	魏植华 (189)
方坯连铸结晶器内流体动力学特性的研究	何俊范等 (218)
不同稀土添加剂的镁铝合金高温氧化动力学研究	李文超等 (227)
铜液氮动力学研究	陈家祥等 (238)
传输理论的几个基本概念	高家锐 (247)
流体湍流流动的数学描述与冶金过程的数学模拟	张家芸 (270)

中科院冶金所编

真空氧氩精炼炉吹炼参数的研究

北京钢铁学院 杨念祖 王尚槐 范光前 史志清

提 要

真空氧氩精炼炉在生产不锈钢及其他低炭类方面起着很重要的作用。为了搞清楚精炼时氩气与钢液的传质过程,以及氩气搅拌对此过程的影响,进行了模拟试验。用 NaOH 溶液模拟钢液,用 CO_2 气体喷入其中的吸收过程来模拟钢液的脱炭过程,用此方法研究了钢包底部不同吹氩位置,与不同氩气流量对溶液吸收气体速度的影响,改变底吹气体量发现 CO_2 被吸收的速度与吹气量成线性关系:

$$AK = 1.555 + 8.494V_m$$

改变吹氩方式发现中心吹比其他部位吹的传质速度快。

一、前 言

最近十多年来,各种形式的炉外精炼在冶金生产中有了很大的发展。其中之一的真空氧氩精炼炉在生产超低碳不锈钢以及其他低炭钢类及合金方面起着很重要的作用。这一冶金新工艺在我国及国外的冶金生产中得到了广泛的应用。

采用这一工艺时,正确选择冶炼参数具有重要的意义。如顶吹的枪位和供气量,底吹氩气的位置及供气量等都对冶炼过程有明显的影响,进行模型试验对上述参数进行系统的研究,对合理掌握这些参数具有重要的意义。有关这方面的资料发表的不多,而且结论不太一致,因此需要开展此项研究,为改进操作提供依据。

关于顶吹射流对钢液的作用,已有不少著作⁽¹⁾⁽²⁾进行了研究。对于底吹气泡的行为,上升气泡和气泡群对溶液的搅拌等,针对转炉或钢包都进行了一些研究⁽³⁾⁽⁴⁾。可是在真空条件下,顶吹与底吹同时作用时钢包中的传质过程却研究得很少。日本的片山⁽⁵⁾在 10Kg 真空炉内进行吹氩试验,虽确认其显著作用,但尚未提出合理工艺参数;因此,我们对此进行了研究。

二、试验方法和试验设备

用 CO_2 气吹入 NaOH 水溶液中测 CO_2 的吸收率来模拟氩气与钢液间的传质过程,这种方法已为日本学者柏田爽一等采用⁽⁶⁾。考虑到 CO_2 气流对 NaOH 水溶液的喷吹过程是

边吸收边搅拌，这比较接近于氩气射流对钢液的作用，因此我们采用了这种方法。为了更接近于 VOD 过程，试验是在真空中进行并且从底部通过透气砖吹氩搅拌。

试验设备如图 1 所示。模拟钢包的模型是用有机玻璃制成，其尺寸是现厂实物的 1/3，上口直径 575 毫米，下口直径 440 毫米，高 840 毫米。钢包盖上开有三个孔。一个孔与真空泵相连。真空泵为机械泵。它在试验过程中可将模型内抽到要求的真空度。另一个孔在桶盖中心，从这里插入喷枪。喷枪下端装有孔径为 3.36 毫米的直孔喷头。喷枪与 CO_2 气瓶相连，枪上开有测压孔与 U 形水银压力计相接。盖上还有一个孔是装水和投放 $NaOH$ 的，试验时接 U 形水银压力计测模型内的真空度。钢包模型的侧壁上开有一孔，由此插入酸度计探头。酸度计为 PHS—29 型，它有 0 到 10 毫伏的信号输出，利用相应的带自动记录的电位差计将

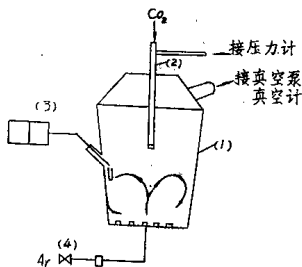


图 1 试验设备示意图

- (1) 真空模拟钢包；
- (2) 喷枪；
- (3) PH 计及自动记录计；
- (4) 吹 Ar 系统

PH 值的变化自动记录下来供分析研究。模型底部装有 8 个吹氩用的透气砖。本次试验只用五个，其编号如图 2 所示。氩气是用瓶气，经减压阀后通过转子流量计，再从透气砖吹入熔池中。透气砖和流量计间的管路上装有压力计。

试验前先将模型彻底清洗，然后装入温度为 $23 \sim 25^\circ C$ 的自来水（用开水调温度）42.88 升。将按浓度为 0.01 摩尔/升称量的 $NaOH$ 用水溶解后倒入模型内的水中。封闭操作孔后即抽真空并通过氩气搅拌。当真空度达到要求后通 CO_2 并开始计时。通 CO_2 后要立即调整真空

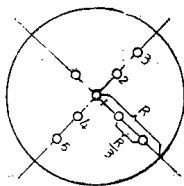


图 2 钢包底部透气砖位置

系统的阀门和 CO_2 气瓶的阀门, 使枪内压力和桶内真空度尽快达到要求。一般在 2~3 分钟内即达到稳定的要求的数值。随着吹 CO_2 气的时间加长, 熔池中 NaOH 水溶液的酸度 (PH 值) 不断变化。一般由 $\text{PH}=12$ 降到 PH 值低于 8 即停止试验。

三、试验方案

以大连钢厂 12 吨钢包为模拟对象, 经计算模型中的水量为 42.88 升。 NaOH 的浓度取 0.01 摩尔/升。

由于有机玻璃模型不能承受很大的压力, 因此模型中的真空度不可能抽得很高, 本试验采用的真空度为 150 托。

现厂采用马赫数为 3 的拉瓦尔喷头向钢液吹氧。经过相似转换算出模型中 CO_2 的喷出速度仅需 120 米/秒左右。因此, 喷头采用收缩形直管喷头。

CO_2 用量是根据 (1) 式定义的变换后的阿基米德准数相等来确定。

$$Ar = \frac{G^2}{gd^3 r_o r_l} \quad (1)$$

或

$$G' = G \cdot \sqrt{\left(\frac{d'}{d}\right)^3 \left(\frac{r_l'}{r_l}\right) \left(\frac{r_o'}{r_o}\right)} \quad (2)$$

式中 G 为重量流量 (公斤/秒), g 为重力加速度 (米/秒²), d 为几何尺寸, 对喷头则指出口直径 (米), r_o 为气体重度 (公斤/米³), r_l 为液体重度 (公斤/米³)。 (2) 式中不带 " ' " 的表示实物, 带 " ' " 的表示模型。根据计算和实际流量与枪内压力之间关系的实测值确定枪内压力为 300 毫米水银柱即能代表现厂实际的吹氧条件。

这次试验主要是探寻底吹参数的影响, 因此顶吹的枪压固定, 枪位也不变保持枪高 300 毫米。

底吹氩的布置方案共五种: 单孔的三种, 其位置分别如图 2 所示的 1, 2, 3; 双孔的两种, 其位置分别为 1+2, 2+3, 对于这五种方案分别在相同的吹氩量 (0.04 米³/时) 条件下进行试验。在吹氩位置固定 (中心单孔) 的条件下, 改变吹氩流量进行了一系列试验。吹氩量的变化范围是 0~0.13 米³/小时。换算成标准状态下的氩气量 0~0.072 标米³/小时。利用 (2) 式按底部吹氩的条件换算到现厂实物上相当于钢包底吹氩 0~2.31 标米³/小时。

四、试验结果及讨论

每一次试验可以从自动记录纸上得到一条 PH 值随时间变化的曲线。图 3 所示的曲线即为其中小一部分。

不同试验方案所得实验结果, 即 PH 值随时间的变化列于图 3。从图可以看出: 当氩时量由 0.016 增至 0.13 立方米/小时, PH 的变化加快。加大吹氩量使气液的搅拌加强,

有利于气——液反应，所以使液体吸收的气体量增加，使 PH 值的变化加快。从图还可以看出：当吹氩量固定为 0.04 立方米/小时，改变底部的不同吹氩位置时，即用 1、2、3 号透气砖吹氩与 1 + 2、2 + 3 号联合吹氩时， PH 值随时间的变化也是各不相同的。可看出：当中心透气砖（1 号）吹氩时， PH 值的变化最快，也就是说，这时液体吸收的气体量最多，气液反应的效果最好。2 号及 2 + 3 号透气砖吹氩时， PH 的变化最慢，搅排效果最差。其他的部位吹氩时，其效果处于二者之间。

真空氧氩精炼时，顶部中心的射流，将较大的动量传递给液体，从而引起液体的循环运动。底部的氩气流同样要使液体运动。如果吹氩点在中心，则由氩气所引起的循环运动，与射流所引起的循环二者方向一致，互相迭加，从而更有利于液体的运动，使气——液接触面不断更新，故反应速度加快，液体所吸收的气体量增加。反之如果此二种循环运动方向不一致时，就会发生互相干扰的现象，从而不利于气体的吸收。

图 3 中 PH 值的变化，按方程 (3) 可换算出液体所吸收的 CO_2 含量。

$$[CO_2] = (10^{(PH)_0 - 14} + 10^{-PH} - 10^{(PH) - 14}) \cdot \frac{1 + 10^{10 \cdot 323 - PH} + 10^{10 \cdot 081 - 2PH}}{2 + 10^{10 \cdot 323 - PH}} \quad (3)$$

式中： $[CO_2]$ 为 $NaOH$ 水溶液所吸收的 CO_2 量（摩尔/升）， $(PH)_0$ 为 $NaOH$ 水溶液的

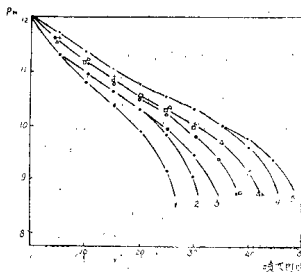


图 3 不同透气砖，不同流量吹氩时 PH 值与时间的关系

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| (1) 中心吹氩 $0.12m^3/h$ | ° 3° 吹氩 $0.04m^3/h$ |
| (2) 中心吹氩 $0.08m^3/h$ | □ 1 + 2° 吹氩各 $0.02m^3/h$ |
| (3) 中心吹氩 $0.04m^3/h$ | △ 2° 吹氩 $0.04m^3/h$ |
| (4) 中心吹氩 $0.016m^3/h$ | × 2 + 3° 吹氩各 $0.02m^3/h$ |
| (5) 不吹氩 | |

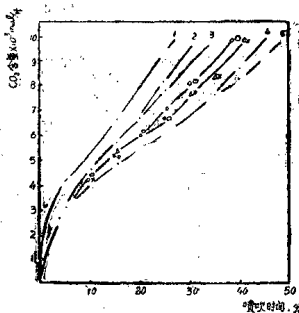


图4 不同吹氩条件下溶液所吸收的 CO_2 量

- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1—中心吹氩 $0.012\text{m}^3/\text{h}$ | 3*吹氩 $0.04\text{m}^3/\text{h}$ |
| 2—中心吹氩 $0.08\text{m}^3/\text{h}$ | □ $1+2^*$ 吹氩各 $0.02\text{m}^3/\text{h}$ |
| 3—中心吹氩 $0.04\text{m}^3/\text{h}$ | △ 2^* 吹氩 $0.04\text{m}^3/\text{h}$ |
| 4—中心吹氩 $0.016\text{m}^3/\text{h}$ | × $2+3^*$ 吹氩各 $0.02\text{m}^3/\text{h}$ |
| 5—不吹氩 | |

初始 PH 值。本试验 $[\text{PH}]_0 = 12$, PH 表示 NaOH 溶液吸收 CO_2 后的 PH 值。

将图3中心的 PH 值与时间的变化按(3)式(此式的推导附后)可计算成 $[\text{CO}_2]$ 含量与时间的变化, 列于图4。从图可看出: 此组曲线接近于指数函数曲线。

不少作者[1]、[2]在评论液体对气体的吸收作用时, 认为 H_2O 或 NaOH 吸收 CO_2 是属于一级反应, 将溶液的吸收过程作为类似稳定状态处理则可导出下列公式:

$$\ln \frac{C_i - C_b}{C_b} = -\frac{AK}{V} K t \quad (4)$$

式中: C_i ——浓度为 0.01 摩尔/升的 NaOH 溶液中 CO_2 的平衡含量为 0.049 摩尔/升

C_b —— t 秒后 PH 值降到 8.7 时所吸收的 CO_2 量, 可从图4得到, 摩尔/升

A ——反应表面面积 厘米²

K ——传质系数 厘米/秒

V —— NaOH 溶液的体积 厘米³

t ——吹炼时间 秒

在方程式(4)中, 反应表面面积 A 受顶部射流及底部气流的影响, 可能在一定范围内变化。 AK 值为传质通量, 厘米³/秒。由于 A 值难以确定, 故用 AK 值来描述反应的快慢更方便一些。 V 为 NaOH 溶液的体积(为 42.88 升)。

为了进行对比, 对各项试验都取 $PH = 8.7$ 的时间 (t) 和浓度 C_0 代入 (4) 式计算 AK 值。计算结果如表 2, 表 3 所列。

表 2 AK 值随吹 Ar 量的变化关系

吹氩位置 中心单孔
顶吹枪高 300 毫米

编 号	吹氩量 米 ³ /小时	AK 厘米 ³ /秒
1	0	1.42
2	0.016	1.52
3	0.0208	1.81
4	0.04	2.02
5	0.04	2.01
6	0.04	1.94
7	0.05	1.95
8	0.06	2.11
9	0.07	2.22
10	0.08	2.27
11	0.10	2.31
12	0.11	2.43
13	0.12	2.59
14	0.13	2.62

表 3 AK 值与吹氩位置间的关系

吹氩量 0.04米³/小时
顶吹枪高 300 毫米

编 号	吹 氩 位 置	AK 值 厘米 ³ /秒
1	1	2.02, 2.01, 1.94
2	1 + 2	1.82
3	2	1.64
4	2 + 3	1.65
5	3	1.87

1. 中心位置(1号)吹氩时,不同流量对传质通量 AK 的影响

中心透气砖吹氩时,流量由0增至0.13米³/时与吸收速度常数 AK 的关系列于图5。从图5可以看出:增大吹氩量可以大大提高 AK 值。即可以提高液体对气体的吸收速度与吸收量,有利于反应的进行。当底部不吹氩搅拌时,液体对气体的吸收速度最低,反应进行最慢。从图5可以看出:如果底吹氩气量太小时,反应也不明显,即当吹氩量为0.016米³/小

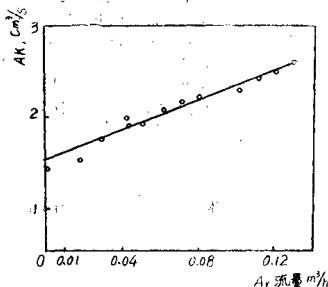


图5 中心吹氩时氩流量对 AK 的影响

时时吸收速度与不吹氩的相比大不了多少,可见吹氩量太少,效果也是不好的。这点已经在冶金操作中有了证明,70年代初我国各冶金厂都对吹氩搅拌作了试验,其效果并不明显,可能就跟吹氩量太少有关。由此可见:要提高精炼效果,必须适当的增加吹氩量。

在本实验范围内, AK 与氩流量 V_m 的关系可用下列公式表示:

$$AK = 1.555 + 8.494V_m$$

式中 AK 为传质通量(厘米³/秒), V_m 为吹氩量(米³/小时)

2. 底部不同部位吹氩对传质通量 AK 的影响

图6表示了底部透气砖1、2、3号单独吹氩与二个透气砖1+2与2+3号联合吹氩(氩气流量均为0.04米³/时)时, AK 的变化。从图可以看出:单个透气砖吹氩,当氩量不变时,以中心部位(1号)的效果最好,此时 AK 高。即表明液体吸收气体的速度最快。偏心吹氩及两个透气砖联合吹氩时,其效果并不

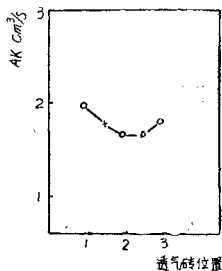


图6 底部不同部位吹氩时所引起的 AK 变化
 △ 2+3*吹氩
 × 1+2*吹氩

如中心吹氩效果好。这可能是由于吹氩点过多时，特别当吹氩点靠得很近时，发生了氩气流之间的互相干扰，从而减弱了他们的搅拌作用，可见底部吹氩点不宜开得过多。这点对真空钢包具有很大的意义，有利于安全操作。

从图 6 还可以看出，对真空氧氮精炼过程，最好的底吹部位是底部中心。这时底部的氩气流与顶部的氧气射流，处于同一中心线上，两种气流所引起的液体循环运动互相迭加，搅拌力增强。由于动力学条件最好，从而更有利于气液反应的进行，此时反应速度最快，效果最好。所以对于真空氧氮精炼过程，吹氩点设在底部中心就行了，不必再多设更多的吹氩点。至于冶炼特殊需要的低炭氮不锈钢，以前国外有些厂是采用多个透气砖，在底部不同位置吹氩进行搅拌的，从资料〔6〕看，目前也正在试验用中心一孔吹氩的效果，并改透气砖吹氩为小管吹氩，从而能加大吹氩量，满足冶炼极低炭氮不锈钢的要求。

结 论

1. 在本实验范围内，液体对气体的传质通量 AK 与底部中心的氩气流量 V_m 具有下列数学关系：

$$AK = 1.555 + 8.494V_m$$

加大底部吹氩量，有利于脱炭和精炼过程的进行。

2. 在顶部中心有氧气射流的精炼过程中，为了得到更好的动力学条件，底部的吹氩位置应设在桶底中心，这样可以得到最快的脱炭速度和搅拌强度。钢液的精炼效果最好。

3. 用 CO_2-NaOH 系统能较好的模拟真空氧氮精炼过程。

附 录

根据溶液 PH 值的变化计算被吸收的 CO_2 量的公式推导。

溶液的 PH 值与溶液的氢离子浓度 $[H^+]$ 之间的关系为：

$$PH = -\log[H^+] \quad (1)$$

或

$$[H^+] = 10^{-PH} \quad (2)$$

CO_2 进入 $NaOH$ 溶液后发生下列反应：



此反应的电离常数分别为：(2)

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.352} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.329} \quad (6)$$

此外, 水还发生电离:



水的离子积常数为:

$$K_w = [H^+] + [OH^-] = 10^{-14} \quad (8)$$

NaOH 在水中完全离解:



由反应前后 C 元素守恒得: CO_2 吸收量为

$$\begin{aligned} [CO_2] &= [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [H_2CO_3] \\ &= \frac{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}{K_1K_2} [CO_3^{2-}] \end{aligned} \quad (10)$$

由电离后正负离子的电荷数量相等可得:

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (11)$$

$$\therefore [CO_3^{2-}] = \frac{K_2}{[H^+] + 2K_2} \{ [Na^+] + [H^+] - [OH^-] \} \quad (12)$$

由(8)式得:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad (13)$$

将(12)、(13)式代入(10)式得:

$$[CO_2] = \left\{ [Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right\} \cdot \frac{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}}{2 + \frac{[H^+]}{K_2}} \quad (14)$$

式中 $[Na^+]$ 决定于初始 PH 值 $(PH)_0$, 其关系式为:

$$[Na^+] = [OH^-]_0 = \frac{K_w}{[H^+]_0} = 10^{(PH)_0 - 14} \quad (15)$$

将(15)式和(2)、(5)、(6)式代入(14)式得:

$$\begin{aligned} [CO_2] &= (10^{(PH)_0 - 14} + 10^{-PH} - 10^{PH - 14}) \\ &\quad \frac{1 + 10^{10.329 - PH} + 10^{16.661 - 2PH}}{2 + 10^{10.329 - PH}} \end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] A. W. D. Hills «Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy»
1967
- [2] Sohichi INADA etc, Trans. of the Iron and Steel ins. of Japan No2
1977 P.67
- [3] Sohichi INADA etc, Trans. of the Iron and Steel ins. of Japan
No1 1977 P.21
- [4] J. Szelely 等 Met. Trans. B Vol 7B 1976 P.287
- [5] 片山裕之等 铁と钢 Vol63, No.13 1977
- [6] 垣内博之等 铁と钢 No11 1980 P.233

0—3045 (羟 肟) 萃取铜动力学的研究

广州有色金属研究院 赵源泽 陈其本 甘敏珍

摘 要

用恒界面槽对 5—十二烷基—2—羟基二苯甲酮肟从硫酸溶液中萃取铜的动力学进行了研究。考查了水相 PH 值、铜浓度、有机相萃取剂浓度及搅拌方式对羟肟加或不加“OT”两种试剂萃取铜速度的影响(羟肟加“OT”为 0—3045)。测定了两者的萃取过程表观活化能, 分别为 7.9 和 14.7 Kcal/mol。计算了 25°C 下两者的界面化学反应速度常数, 分别为 2.65×10^{-3} 及 1.96×10^{-4} cm/sec。认为 5—十二烷基 2 羟基二苯甲酮肟萃取速度慢的原因是受到界面慢化学反应的控制, “OT”动力协萃作用主要在于改变了界面化学反应的历程, 使反应速度常数提高了一个数量级。

一、前 言

美国通用选矿公司研制成铜的特效萃取剂— Lix 系列, 在贱金属萃取提取冶金方面是个突破。此后, 除在工业上建立了十多个以萃取为主要特征的湿法炼铜厂之外, 对于 Lix 系列萃取剂动力学的研究及讨论也十分热烈。关于 $Lix63$ 在协萃过程中所起的作用问题, 国内外均有论述, 目前尚有争论^[1-16]。

我院药剂室合成的“0—3045”萃取剂, 也属于羟肟类, 其主要成份为: 5—十二烷基 2 羟基二苯甲酮肟, 加入的动力学协萃剂为渗透剂“OT”, 学名为: 十二烷基琥珀酸磺酸钠。试验证明, 当“OT”含量为萃取剂的 1% 时, 具有明显加快萃取速度的作用^[17-18]。关于“OT”的动力学协萃机理, 中山大学等单位曾作过研究^[15, 19, 21]。〔15〕认为磺酸类的催化作用在于将相间的非均相反应转化为均相反应之故, 〔19, 20〕认为(1)由于“OT”的界面活性作用, 在搅拌时易于使液—液分散, 增大界面面积, 从而加速铜的传质。(2)更重要的是具有化学活性, 取代了羟肟在界面上的反应。

我们应用 Lewis 恒界面搅拌槽^[21, 22], 对“OT”的动力学协萃作用进行了研究。测定了本试验条件下, 水相铜浓度, PH 值及有机相萃取剂浓度, 搅拌方式对萃取速度的影响, 测定了萃取过程的表现活化能, 计算了界面化学反应速度常数, 并对“OT”的协萃作用进行了讨论。

二、实验部分

原料 0—30% 由我院药剂室提供。羟胍在乙醇中生成铜盐重结晶的方式提纯，获得试验用提纯物，经饱和容量法测定，含反式羟胍 80.2%。以 200 溶剂油为稀释剂。为叙述方便，下文中以 I 代表不含动力协萃剂的有机相，II 则含“OT”，II 在使用前，先用 $4N \cdot H_2SO_4$ 酸化，以保证实验时为磺酸型，下文中有有机相浓度指反式羟胍浓度，“OT”由我院药剂室合成，有效成份约 86%，以反式羟胍量的 1% 加入。

试验中有机相浓度以饱和法测定。水相铜浓度用原子吸收光谱法测定，有机相中铜浓度经反萃后测定。水相 PH 值用雷磁 25 型酸度计测定。

Lewis 恒界面槽直径 126mm，两相体积各 430ml，相接触面积 $98cm^2$ 。搅拌速度除另注明外，均为两相搅拌，120 转/分。试验时将 Lewis 槽置于恒温器中。

三、实验结果及讨论

(一) 水相 PH 值对萃取速度的影响：

羟胍萃取铜为可逆反应，正逆反应速度与反应式两边组份的浓度有关。我们首先研究了水相 PH 对萃取速度的影响。同时可确定以下试验的 PH 值。试验结果见表 1 及图 1—4。

结果表明，水相酸度对萃取速度有明显作用，对 I 试剂，由 $-\log v_1 \sim PH$ 曲线可知，在 $PH > 2$ 时，其斜率可由 > 1 变化到 0，当实验的全部过程在 PH 约为 3.25 的条件下进行时，逆反应速度与正反应速度相比较可忽略不计，则可排除氢离子浓度对速度的影响，来讨论其他因素。由图 4 可见，试剂 II 的该曲线斜率同样由 1 变化到 0，与 I 的区别在于逆反应可忽略的 PH 值由 3.25 前移到 2.75。若将 v_{II}/v_I 对 PH 作图，见图 5，该比值是随着 PH 值下降而上升的，这说明 II 受水相氢离子的作用减弱。联系到“OT”为阴离子表面活性剂，一般其降低界面张力的能力应随着 PH 下降而减弱，从而应该出现速度比下降的结果，但实际上获得了相反的结果，是否可以推论，“OT”促进萃取速度的作用，不会是由于降低界面张力所致，而是化学上的因素。

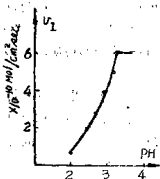


图 1 $v_1 \sim PH$

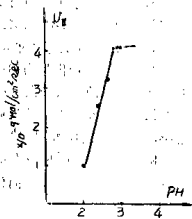


图 2 $v_{II} \sim PH$

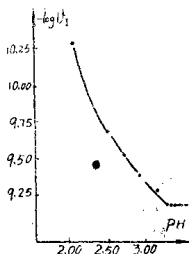


图3 $-\lg v_I \sim PH$

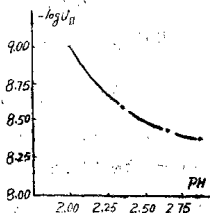


图4 $-\lg v_{II} \sim PH$

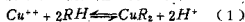
表1 PH值对萃取速度的影响

№	萃取PH		萃取速度 (Mol/cm ² sec)		$-\lg v$	
	I	II	I, $\times 10^{-10}$	II, $\times 10^{-9}$	I	II
1	2.00	2.00	0.50	0.96	10.30	9.02
2	2.48	2.36	2.00	2.53	9.70	8.60
3	2.70	2.66	2.98	3.52	9.54	8.45
4	2.91	2.78	3.93	4.13	9.40	8.38
5	3.15	2.83	5.06	4.13	9.30	8.38
6	3.24	2.89	6.18	4.13	9.21	8.38
7	3.30		6.18		9.21	
8	3.32		6.18		9.21	

(水相 $[Cu] = 3.04 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 有机相萃取剂浓度 0.042 mol)

(二) 水相铜浓度及有机相羟肟浓度对萃取速度的影响:

用羟肟萃取铜的反应可表示为



其化学反应速度方程通常表示为

$$-\frac{d[Cu]}{dt} = k_{正} \frac{[Cu]^a [HR]^b}{[H^+]^c}$$

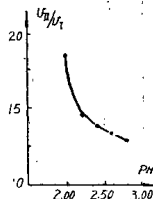


图5 $v_{II}/v_I \sim PH$

$$-k_{\text{逆}} \frac{[\text{Cu}]_{\text{有}}^d [\text{H}^+]^e}{[\text{HR}]_{\text{有}}^f} \quad (2)$$

当试验 PH 控制在指数 $e \approx 0$, $c \approx$ 的不大范围内, 又使 $[\text{Cu}]_{\text{有}} \ll [\text{HR}]_{\text{有}}$ 时, 方程式 (2) 简化为

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{Cu}]_{\text{有}}}{dt} &= k_{\text{正}} [\text{Cu}]_{\text{有}}^a [\text{HR}]_{\text{有}}^b = v \\ \log v &= \log k_{\text{正}} + a \log [\text{Cu}]_{\text{有}} + b \log [\text{HR}]_{\text{有}} \end{aligned} \quad (3)$$

使用 Lewis 槽所获的结果见表 2, 3 及图 6—9。由图可得

试剂 I $a = 0.80$ $b = 0.5$ (羟肟浓度 = 0.042 mol)
试剂 II $a = 0.80$ $b = 0.92$

表 2 $[\text{Cu}]_{\text{水}}$ 对萃取速度的影响

№	$[\text{Cu}]_{\text{水}}$ (Mol)		萃取速度 (Mol/cm ² sec)	
	I, $\times 10^{-3}$	II, $\times 10^{-3}$	$v_I, \times 10^{-10}$	$v_{II}, \times 10^{-9}$
1	0.78	0.86	2.01	2.14
2	1.56	1.48	3.29	3.29
3	2.73	2.97	5.13	5.13
4	3.20	4.45	6.17	6.17
5	5.13	5.55	8.02	8.00
6	7.27	7.34	11.16	8.23

水相 $PH = 4.80$ 萃取剂 0.042 mol

表 3 萃取剂浓度对速度的影响

№	萃取剂浓度 (Mol)		萃取速度 (Mol/cm ² sec)	
	I	II	$v_I, \times 10^{-9}$	$v_{II}, \times 10^{-9}$
1	0.168	0.042	1.74	4.97
2	0.113	0.033	1.40	4.19
3	0.050	0.021	1.01	2.57
4	0.021	0.011	7.06	1.52
5	0.011		3.46	

水相 $PH = 4.89$ $[\text{Cu}]_{\text{水}} = 9.00 \times 10^{-3}$ mol