

Cextrant 230 与 Cyanex 923 二元体系萃取 钍的传质动力学研究

王慧^{1,2}, 高迪^{1,2,3}, 黄亚斌^{1,2}, 况王强^{1,2}, 邝圣庭^{1,2,3}, 廖伍平^{1,2,3,4}

- 中国科学院赣江创新研究院 材料与化学研究所, 江西 赣州 341000;
- 中国科学院江西稀土研究院 稀土材料与化学研究所, 江西 赣州 341000;
- 中国科学技术大学 稀土学院, 安徽 合肥 230026;
- 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 采用层流型恒界面池法研究了(2-乙基己基)胺基甲基膦酸二(2-乙基己基)酯(代号 Cextrant 230)与三烷基氧化膦(代号 Cyanex 923)二元混合体系从盐酸介质中萃取钍的动力学。作为对比,同时研究了 Cextrant 230 单一体系萃取钍的动力学。系统地考察了搅拌速度、反应温度、比表面积,以及萃取剂浓度、酸度、氯离子浓度等因素对萃取速率的影响。结果表明,Cextrant 230 单一体系和 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系对 Th^{4+} 的萃取分别受化学反应控制和扩散控制,萃取反应速控步骤均发生在水相或有机相本体中;温度对 Cextrant 230 单一体系的萃取速率无显著影响,而对 Cextrant 230-Cyanex 923 协萃体系的萃取速率具有促进作用;氯离子浓度和萃取剂浓度与萃取速率呈线性关系,在 Cextrant 230 单一体系和 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系中 Th^{4+} 的萃取过程均为假一级可逆反应。

关键词: 钍; Cextrant 230; Cyanex 923; 二元体系; 萃取动力学; 氯化介质

中图分类号: TL22; O658.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)03-0041-09

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2024.12.10

放射性元素钍的半衰期为 140.5 亿年,²³²Th 经中子吸收和 β 衰变后可转变成²³³U,²³³U 可替代²³⁵U 作为核燃料用于核反应堆中^[1]。钍在地壳中的含量约为铀的 3 倍^[2],可释放的能量高于铀、煤、石油和其他燃料的总和。当前,溶剂萃取法是分离提纯钍的主要方法。酸性磷/膦萃取剂 P204 和 P507 对钍离子的结合能力太强,有机相难以反萃完全,导致萃取剂易“中毒”。美国 Cytec 公司研制的三烷基氧化膦(代号 Cyanex 923)对钍具有良好的萃取选择性,且易反萃,但该萃取剂价格高,多适用于在高酸性条件下萃取钍^[3]。

本课题组研制的(2-乙基己基)胺基甲基膦酸二(2-乙基己基)酯(代号 Cextrant 230)萃取剂能

够在各种酸性介质中萃取分离钍,且具有萃取平衡酸度低、易反萃、成本低等优势^[4-7],但其在盐酸介质中对钍的饱和容量不高。为此,对比研究了 Cextrant 230-Cyanex 923 二元混合体系与 Cextrant 230 单一体系在盐酸介质中对 Th^{4+} 和三价稀土的萃取分离性能。混合体系在萃取选择性、饱和容量等方面均优于 Cextrant 230 单一体系^[8]。为更深入地了解萃取反应机制,强化和控制萃取过程,还需从动力学角度进行研究。

研究萃取动力学的主要方法有单液滴法、快速接触法、高速离心法、中空纤维膜法、路易斯池法、恒界面池法^[9-15]。其中,恒界面池法具有更高的可靠性、可操作性、可重复性和便捷性^[16-18]。

收稿日期: 2024-12-25; **修回日期:** 2025-02-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2905201);中国科协青年人才托举工程项目(2022NQRC001);江西省重点研发计划项目(20243BBG71021,S20251609);江西省“双千计划”(JXSQ2020101005);赣州市科技计划项目(2022CXRC9671);赣州市“苏区之光”高层次创新团队项目(GZSQZG202301018)。

第一作者简介: 王慧(1998—),女,安徽滁州人,硕士,主要从事湿法冶金。

通信作者简介: 邝圣庭(1991—),男,江西赣州人,博士,副研究员,主要从事湿法冶金。

廖伍平(1975—),男,湖北天门人,博士,研究员,主要从事有色金属冶金。

采用层流型恒界面池研究 Th^{4+} 的萃取动力学主要集中在单一萃取体系^[19-23], 例如 P503- HNO_3 体系和 N1923- H_2SO_4 体系, 混合体系萃取钍的动力学研究鲜有报道。笔者采用层流型恒界面池法研究了 Cextrant 230-Cyanex 923 二元体系和 Cextrant 230 单一体系在盐酸溶液中对 Th^{4+} 的萃取动力学机制, 确定了萃取反应的控制机制、发生区域以及速率方程。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂: 萃取剂 Cextrant 230 (>95%, 本课题

组实验室自制); 萃取剂 Cyanex 923 (>95%, 美国 Cytec 公司); 硝酸钍 (>99.99%); 氢氧化钠、盐酸、EDTA、溴甲酚绿 (>95%)、二甲酚橙、六次甲基四胺、正庚烷, 均为分析纯。

有机相: 称取适量萃取剂溶于正庚烷中, 定容。
 ThCl_4 储备液: 称取适量 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用去离子水溶解, 加入稍过量 NaOH 溶液, 使 Th^{4+} 完全沉淀为 $\text{Th}(\text{OH})_4$, 过滤, 洗涤至溶液 pH 为中性; 将 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 用稀盐酸溶解, 调酸, 稀释, 定容。

主要仪器: 层流型恒界面池 (东莞雅兴, EKS-101, 图 1); 电感耦合等离子体发射光谱仪 (德国耶拿, Analytik Jena PQ9000)。

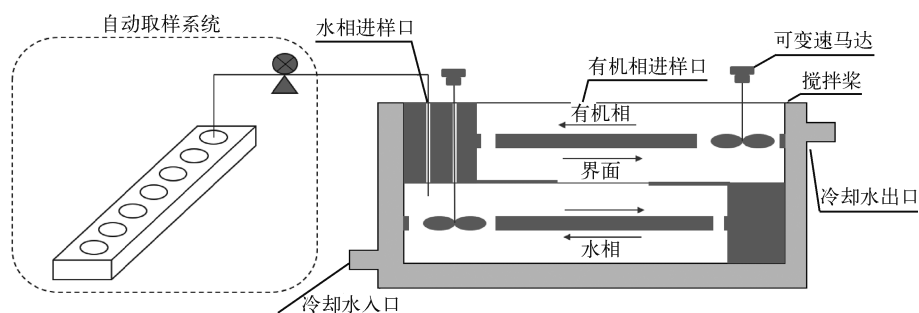


图 1 层流型恒界面池示意图

Fig. 1 Schematic diagram of constant interfacial cell with laminar flow

1.2 分析方法

NaOH 滴定法测定水溶液中氢离子的浓度: 取一定量的待测溶液于 100 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 去离子水稀释, 加入 2~3 滴溴甲酚绿指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定至水溶液由黄色变为蓝色, 且半分钟不变色, 即为滴定终点。

EDTA 滴定法测定钍离子浓度: 取适量的待测溶液于 100 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 去离子水稀释, 加入 2 滴二甲酚橙指示剂 (0.1%), 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液呈亮黄色; 若加入 1 滴六次甲基四胺溶液 (30%) 后溶液不变色, 即达到滴定终点; 若溶液变为暗黄色, 则用 EDTA 继续滴定至亮黄色; 再滴加 1 滴六次甲基四胺溶液, 若不变色即达到滴定终点, 若溶液呈暗黄色则重复上述步骤。

1.3 试验步骤

将面积为 20.00 cm^2 (比界面积试验除外) 的界面置于层流型恒界面池的固定位置。用

玻璃注射器将 80 mL 水相溶液从水相进样口缓慢推入界面池中, 并将自动取样系统的取样管插入水相进样口中。有机相溶液于 $26 \text{ }^\circ\text{C}$ (温度试验除外) 恒温水浴槽中保温 0.5 h 后, 用玻璃注射器将 80 mL 有机相溶液从有机相进样口推入界面池中。搅拌转速控制在 300 r/min (转速试验除外), 自动取样时间间隔设定为 10 min, 自动取样量约为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL}$ 。用移液枪准确移取 0.2 mL 萃余水相, 定容于 10 mL 容量瓶中, 通过滴定法或 ICP-OES 测定金属离子浓度。

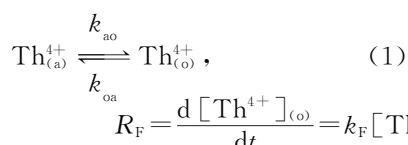
分别移取 5 mL 有机相溶液和水相溶液于 15 mL 平衡管中, 置于气浴恒温振荡器中于 $26 \text{ }^\circ\text{C}$ (温度试验除外) 恒温 30 min, 再恒温振荡 30 min 使其达到萃取平衡; 然后静置、分相, 取 0.2 mL 水相溶液定容于 10 mL 容量瓶中, 通过滴定法或 ICP-OES 测定金属离子浓度。

为准确描述萃取行为, 本试验将萃取率控制在 50% 左右, 相应的试验条件为: 1) Cextrant 230

单一体系,有机相中Cextrant 230的浓度为0.06 mol/L(萃取剂浓度试验除外),水相钍离子浓度为0.003 mol/L,酸度为2 mol/L HCl;2) Cextrant 230-Cyanex 923混合体系,有机相中Cextrant 230和Cyanex 923的浓度均为0.03 mol/L(萃取剂浓度试验除外),水相钍离子浓度为0.003 mol/L,酸度为2 mol/L HCl。

1.4 数据处理

假设Cextrant 230单一体系和Cextrant 230-Cyanex 923混合体系从盐酸介质中萃取 Th^{4+} 的传质过程均为假一级可逆反应,那么可得到萃取反应方程式



$$R_F = \frac{d[\text{Th}^{4+}]_{(o)}}{dt} = k_F [\text{Th}^{4+}] [\text{Cl}^-]^b [\text{Cextrant 230}]^c [\text{Cyanex 923}]^d; \quad (5)$$

按假一级可逆过程处理,其动力学方程如下:

$$\frac{d[\text{Th}^{4+}]_{(o)}}{dt} = -\frac{dn_{(o)}}{V dt} = \frac{A}{V} (k_{oa} [\text{Th}^{4+}]_{(o)} - k_{ao} [\text{Th}^{4+}]_{(a)}), \quad (6)$$

式中: R_F 表示萃取速率; k_F 表示萃取速率常数; b 、 c 、 d 表示反应级数; $n_{(o)}$ 表示有机相中金属离子的物质的量; V 表示水相或有机相溶液的体积,mL; A 表示水相和有机相溶液接触的界面积, cm^2 。在本工作中,由于有机相中萃取剂浓度是水相中金属离子浓度的20倍,使得逆反应的影响可忽略不计,故在式(4)~式(5)表述中不考虑逆向反应速率。

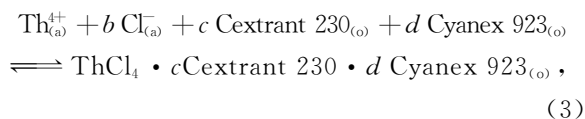
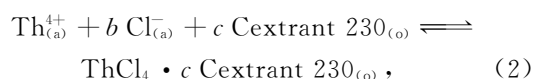
当萃取反应到达平衡状态时,方程式等于零,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Th}^{4+}]_{(o)}}{dt} &= \frac{A}{V} \left\{ k_{oa} [\text{Th}^{4+}]_{(o)} - \frac{k_{oa} \cdot [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^{\text{ini}} - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e} \cdot ([\text{Th}^{4+}]_{(a)}^{\text{ini}} - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}) \right\} \\ &= \frac{A}{V} \left\{ k_{oa} [\text{Th}^{4+}]_{(o)} - \frac{k_{oa} \cdot [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}{([\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e + [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e) - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e} \cdot ([\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e + [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}) \right\} \\ &= \frac{A}{V} k_{oa} \left(\frac{[\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e + [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e} \right) \cdot ([\text{Th}^{4+}]_{(o)} - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e) = \frac{A}{V} k_{oa} (1 + k_D) \cdot ([\text{Th}^{4+}]_{(o)} - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e), \quad (10) \end{aligned}$$

对式(10)进行积分,可得

$$\ln \left(1 - \frac{[\text{Th}^{4+}]_{(o)}}{[\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e} \right) = -\frac{A}{V} \left(1 + \frac{1}{k_D} \right) \cdot k_{oa} \cdot t, \quad (11)$$

式中: $[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e$ 为平衡时水相中的钍离子的浓度,根据质量平衡获得对应的 $[\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e$ 值(平衡时有机相中与萃取剂结合的钍离子浓度);计算获得 k_D 后,绘制 $\ln(1 - [\text{Th}^{4+}]_{(o)} / [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e) - t$ 关系曲线,根据斜率计算 k_{ao} ,结合式(7),获得 k_{oa} 。考察搅拌



式中: a 表示水相, o 表示有机相, k_{ao} 表示金属离子由水相到有机相的正向传质系数, cm/s ; k_{oa} 表示金属离子由有机相到水相的逆向传质系数, cm/s ; $\text{Th}_{(a)}^{4+}$ 表示水相中的钍离子; $\text{Th}_{(o)}^{4+}$ 表示有机相中与萃取剂结合的钍离子。

根据式(1)~式(3),可以得到Cextrant 230体系从盐酸介质中萃取 Th^{4+} 的速率方程(式4)和Cextrant 230-Cyanex 923体系从盐酸介质中萃取 Th^{4+} 的速率方程(式5)。

由式(6)可以得出

$$k_D = \frac{[\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e} = \frac{k_{ao}}{k_{oa}}, \quad (7)$$

式中: k_D 表示金属离子的萃取分配比; e 代表萃取的平衡状态。

根据质量守恒定律,可以得出

$$[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^{\text{ini}} = [\text{Th}^{4+}]_{(a)}^e + [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e, \quad (8)$$

其中,ini表示萃取过程的初始状态。

由式(7)~式(8),可得

$$k_{ao} = \frac{k_{oa} \cdot [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}{[\text{Th}^{4+}]_{(a)}^{\text{ini}} - [\text{Th}^{4+}]_{(o)}^e}, \quad (9)$$

将式(8)和式(9)代入式(6)可得:

速率、反应温度、比界面积,以及萃取剂浓度、酸度、氯离子浓度等因素对萃取速率的影响,推断传质模式、控速步骤发生区域,确定萃取动力学机理。

2 结果与讨论

2.1 萃取反应机理

2.1.1 搅拌速度对萃取速率的影响

萃取过程的控制模式通常包括化学反应控

制、扩散控制和混合控制。通过研究搅拌速度与萃取速率的关系,可初步判断传质模式^[24]。若萃取速率随搅拌速度的提高而增大,则萃取过程属于扩散控制;若当搅拌速度达到某一值后,萃取速率基本不受搅拌速度的影响,达到了“坪区”,则萃取过程属于化学反应控制;若扩散过程和化学反应过程的萃取速率相近,则萃取过程属于 2 种过程混合控制。搅拌速度对萃取速率的影响见图 2。对于 Cextrant 230 单一体系和 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系,当搅拌速度小于 300 r/min 时,2 个萃取体系的钍萃取速率均随搅拌速度的增加而增大,此时为扩散控制;当搅拌速度达到 300~350 r/min 时,出现“坪区”,此时 2 个萃取体系的萃取速率均由化学反应控制;搅拌速度继续增加,相界面遭到破坏,造成相界面不稳定,萃取速率开始紊乱。因此,搅拌速度不宜过高。

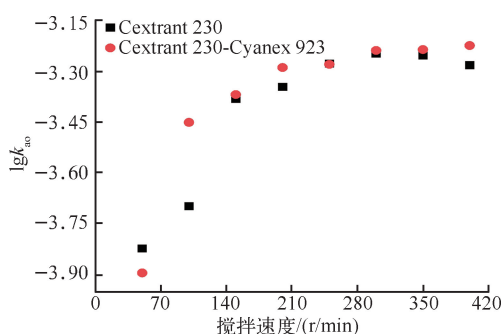


图 2 搅拌速度对萃取速率的影响

Fig. 2 Effect of stirring speed on the extraction rate

然而,即使萃取速率与搅拌速度无相关性,萃取过程也可能属于混合控制或者扩散控制,出现这一现象的原因如下:1) Marangoni 效应,由于两相界面浓度的不均匀性引起的界面张力差异,即使没有搅拌,两相依然可能存在质量传递,当搅拌速度达到某值前,出现“坪区”^[25];2) 在高速搅拌状态下,静态界面膜厚度基本不受搅拌速度的影响,扩散速率为定值;3) 化学性质的影响,未达到配位饱和状态的萃取配合物在相界面聚集形成界面膜,从而产生较高的界面阻力。因此,需考察多因素对萃取速率的影响,综合判断萃取动力学机理。

2.1.2 反应温度对萃取速率的影响

一般地,若萃取过程的表现活化能(E_a) <

20 kJ/mol, 萃取过程属于扩散控制;若 $E_a > 42$ kJ/mol, 萃取过程属于化学反应控制;若 $20 \text{ kJ/mol} \leq E_a \leq 42 \text{ kJ/mol}$, 萃取过程属于化学反应和扩散混合控制^[26-27]。将 $\lg k_{ao} - 1000/T$ 曲线的斜率代入阿伦尼乌斯方程式(式 12)^[28], 即可获得萃取反应的 E_a , 结果见图 3。在 Cextrant 230 单一体系中, $\lg k_{ao} - 1000/T$ 曲线的斜率值约为 0, 表明反应温度对钍的萃取速率无显著影响, 这与前期的研究结果一致^{[4]182}。在 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系中, 萃取速率随着反应温度的升高而线性增大, 混合体系中的 E_a 为 14.74 kJ/mol, 小于 20 kJ/mol, 表明 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系从盐酸溶液中萃取 Th^{4+} 的过程属于扩散控制。

$$\lg K = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + C. \quad (12)$$

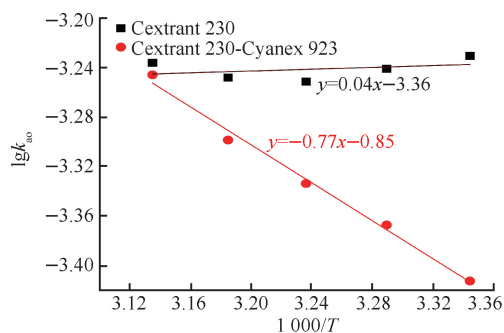


图 3 反应温度对萃取速率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on extraction rate

综上,可以判断出 Cextrant 230 单一体系从盐酸介质中萃取钍的动力学机理为化学反应控制,而 Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系萃取钍的动力学机理则属于扩散控制。

2.1.3 比表面积对萃取速率的影响

控制萃取速率的化学反应一般发生在两相界面或者体相(水相或有机相)中。通过探究萃取速率(k_{ao})与比表面积(A/V)之间的关系,即可判断萃取反应发生的区域。以 $\log k_{ao}$ 对 A/V 作图,若所拟合的直线斜率为 0,即萃取速率不受比表面积变化的影响,则控速化学反应发生在体相;若所拟合的直线通过坐标原点,且呈正比例线性关系,则控速化学反应发生在两相界面,萃取剂分子与金属离子在界面上的配位反应速率控制着整个萃取过程;若该线性增大的

直线不通过原点,则萃取过程由相界面和体相两者的化学反应混合控制^[29-30]。比表面积对萃取速率的影响见图4。可以看出,在Cextrant 230单一体系和Cextrant 230-Cyanex 923混合体系中,Th⁴⁺的萃取速率基本不受比表面积变化的影响,lgk_{ao}对A/V作图的拟合直线斜率约为0,表明在这2个体系中萃取反应的控速步骤发生在体相。

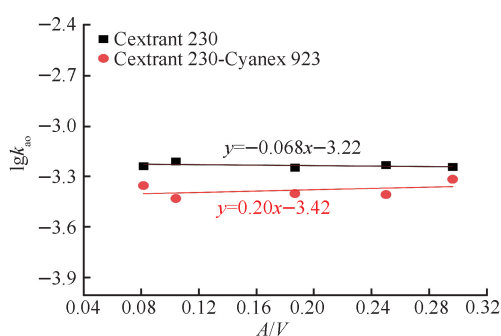


图4 比表面积对萃取速率的影响

Fig. 4 Effect of specific interfacial area on extraction rate

2.2 萃取速率方程

中性萃取剂Cextrant 230和/或Cyanex 923在盐酸溶液中对钍离子的萃取遵循中性配合机理,其中,萃取剂分子、钍离子和氯离子等组分均参与萃取反应。通过考察萃取剂和Cl⁻浓度对钍萃取速率的影响,推导出钍离子的萃取速率方程,结果见图5~图6。在不同体系中,萃取速率均随萃取剂和Cl⁻浓度的增大而线性增大,也称为正向反应速率。改变某一组分浓度,保持其他组分及其浓度不变,以lgk_{ao}分别对lgC(C为萃取剂浓度, mol/L)和lg[Cl⁻]作图,在Cextrant 230单一体系中,lgk_{ao}-lgC_{Cextrant 230}和lgk_{ao}-lg[Cl⁻]关系曲线的斜率分别为0.94和0.28,即Cextrant 230分子和Cl⁻的反应级数分别为0.94和0.28;在Cextrant 230-Cyanex 923混合体系中,lgk_{ao}-lgC_{Cextrant 230}、lgk_{ao}-lgC_{Cyanex 923}、lgk_{ao}-lg[Cl⁻]关系曲线的斜率分别为1.00、0.47、0.39,表明在混合体系中Cextrant 230分子,Cyanex 923分子和Cl⁻的反应级数分别为1.00、0.47、0.39。可以看出,Cextrant 230-Cyanex 923混合体系中各组分反应级数的和(1.86)大于Cextrant 230单一体系各组分反应级数的和(1.22),表明Cextrant 230-

Cyanex 923混合体系对钍离子的萃取具有正协同效应。

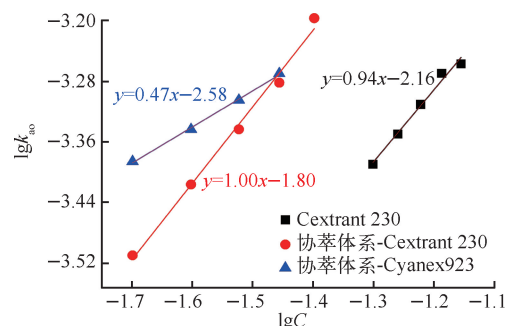


图5 萃取剂浓度对萃取速率的影响

Fig. 5 Effect of extractant concentration on extraction rate

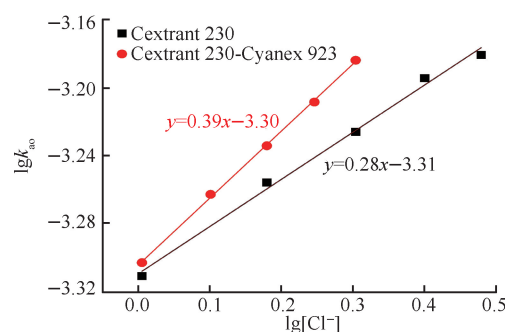


图6 Cl⁻浓度对萃取速率的影响

Fig. 6 Effect of Cl⁻ concentration on extraction rate

中性萃取剂Cextrant 230和Cyanex 923分子中含有孤对电子,呈碱性,易与质子结合,也即中性萃取剂Cextrant 230和Cyanex 923可萃取质子进入有机相,盐酸作为竞争萃取组分可抑制钍离子的萃取。为了从动力学角度证实这一现象,保持其他组分不变,改变水相酸度(0.5~1.5 mol/L),探究酸度对萃取速率的影响,结果见图7。在不同体系中,萃取速率均随水相酸度的增大而线性减小,也称为逆向反应速率。以lgk_{ao}对lg[H⁺]作图,在Cextrant 230单一体系和Cextrant 230-Cyanex 923混合体系中,lgk_{ao}-lg[H⁺]关系曲线的斜率分别为-0.067和-0.13,均约为0,表明水相酸度对萃取速率几乎无影响,而且Cextrant 230-Cyanex 923混合体系对质子的萃取能力比Cextrant 230单一体系更强。

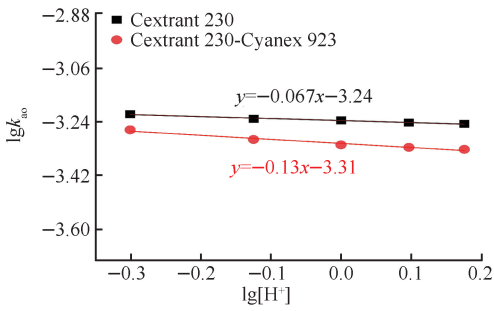


图 7 酸度对萃取速率的影响

Fig. 7 Effect of H^+ concentration on extraction rate

综上所述, Cextrant 230 单一体系在盐酸介质中萃取 Th^{4+} 的萃取速率方程为

$$R_F = k_F [Th^{4+}] [Cl^-]^{0.28} [Cextrant 230]^{0.94}, \quad (13)$$

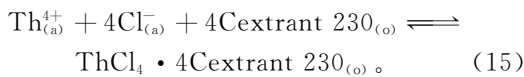
Cextrant 230-Cyanex 923 混合体系在盐酸介质中协同萃取 Th^{4+} 的萃取速率方程为

$$R_F = k_F [Th^{4+}] [Cl^-]^{0.39} \cdot [Cextrant 230]^{1.00} [Cyanex 923]^{0.47}. \quad (14)$$

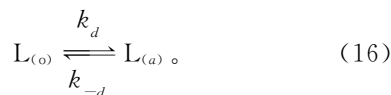
2.3 动力学控制模式推测

2.3.1 单一体系萃取机理推测

Cextrant 230 体系从盐酸介质中萃取钍的动力学机理为化学反应控制, 其热力学反应方程为



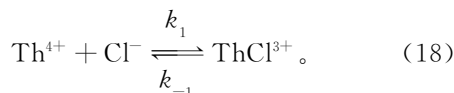
根据经验水相均相萃取反应模型(式 15), 推测其萃取的动力学机理(式 16), L 表示 Cextrant 230, k_d 表示反应速率,



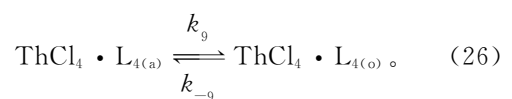
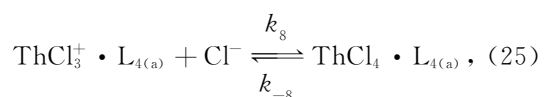
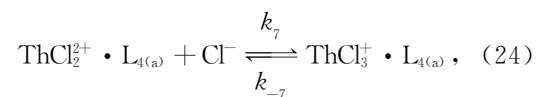
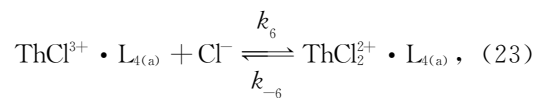
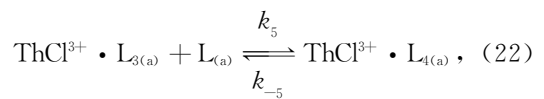
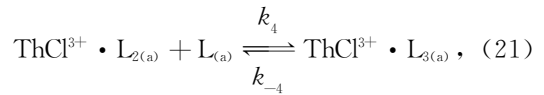
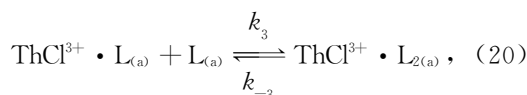
根据平衡假设法

$$k_d \cdot [L]_{(o)} = k_{-d} [L]_{(a)}, \quad (17)$$

在含 2.0 mol/L HCl 的 $ThCl_4$ 溶液中, $ThCl^{3+}$ 是主要的配合物^[31]:



根据 Cextrant 230 从盐酸介质中萃取 Th^{4+} 的热力学, 确定萃合物为 $ThCl_4 \cdot 4Cextrant 230$ 。若以水相慢反应为控制速率步骤, 则萃取动力学机理为



假设式(19)为速率控制步骤, 即最慢的步骤。由此推导出以下速率方程:

$$-\frac{d[Th]}{dt} = k_2 [ThCl^{3+}] [L]_{(a)}, \quad (27)$$

$$\frac{d[ThCl^{3+}]}{dt} = k_1 [Th^{4+}] [Cl^-] - k_{-1} [ThCl^{3+}] - k_2 [ThCl^{3+}] [L]_{(a)}. \quad (28)$$

根据稳态近似法 $d[ThCl^{3+}]/dt = 0$, 则

$$[ThCl^{3+}] = \frac{k_1 [Th^{4+}] [Cl^-]}{k_{-1} + k_2 [L]_{(a)}}. \quad (29)$$

将式(29)代入式(27)时, 得到

$$-\frac{d[Th]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [Th^{4+}] [Cl^-] [L]_{(a)}}{k_{-1} + k_2 [L]_{(a)}}, \quad (30)$$

假设 $k_{-1} \gg k_2 [A]_{(a)}$, 萃取速率方程可以写成

$$-\frac{d[Th]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [Th^{4+}] [Cl^-] [L]_{(a)}. \quad (31)$$

将式(17)代入式(31)

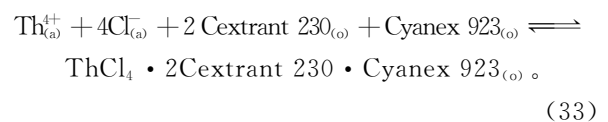
$$-\frac{d[Th]}{dt} = K' [Th^{4+}] [Cl^-] [L]_{(o)}, \quad (32)$$

$$\text{式中 } K' = \frac{k_1 k_2 k_d}{k_{-1} k_{-d}}.$$

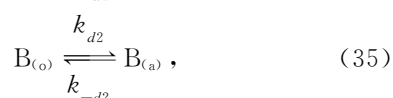
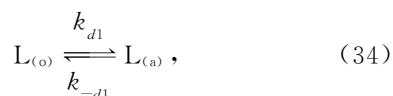
化学反应式(19)与式(32)、式(13)形式相同, 表明了假设为拟一级反应的合理性。反应级数的不同可能是由于其他竞争反应的存在而引起的。

2.3.2 协同萃取机理的推测

Cextrant 230-Cyanex 923 协同萃取体系萃取钍的热力学方程为



根据热力学和以上动力学结果,假设式(39)和式(40)同为控制步骤,可以推测协同萃取的反应因程为

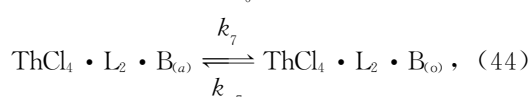
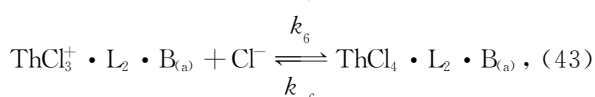
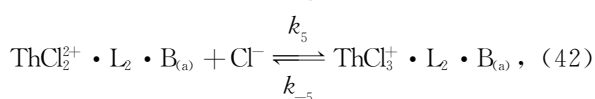
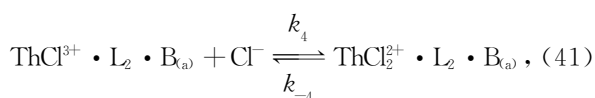
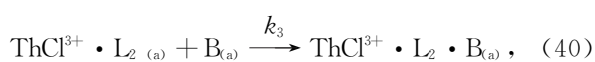
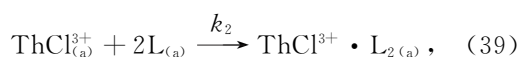
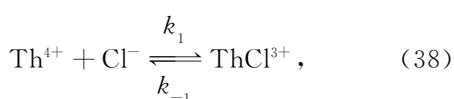


L 表示 Cextrant 230, B 表示 Cyanex 923。

其中,根据平衡假设

$$k_{d1} [L]_{(o)} = k_{-d1} [L]_{(a)}, \quad (36)$$

$$k_{d2} [B]_{(o)} = k_{-d2} [B]_{(a)}, \quad (37)$$



因此可得

$$-\frac{d[Th]}{dt} = k_2 k_3 [ThCl^{3+}] [L]^2 [B]_{(a)}, \quad (45)$$

$$\frac{d[ThCl^{3+}]}{dt} = k_1 [Th^{4+}] [Cl^-] - k_{-1} [ThCl^{3+}] - k_2 [ThCl^{3+}] [L]_{(a)}^2, \quad (46)$$

$$[ThCl^{3+}] = \frac{k_1 [Th^{4+}] [Cl^-]}{k_{-1} + k_2 [L]_{(a)}^2}. \quad (47)$$

将式(47)代入式(45)时,得到

$$-\frac{d[Th]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3 [Th^{4+}] [Cl^-] [L]^2 [B]_{(a)}}{k_{-1} + k_2 [L]_{(a)}^2}. \quad (48)$$

假设 $k_{-1} \gg k_2 [A]_{(a)}^2$, 萃取速率方程可以写成

$$-\frac{d[Th]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}} [Th^{4+}] [Cl^-] [L]^2 [B]_{(a)}, \quad (49)$$

将式(36)和式(37)代入式(49)得到

$$-\frac{d[Th]}{dt} = K'' [Th^{4+}] [Cl^-] [L]^2 [B]_{(o)}, \quad (50)$$

式中, $K'' = \frac{k_1 k_2 k_3 k_{d1}^2 k_{d2}}{k_{-1} k_{-d1}^2 k_{-d2}}$ 。

由决速步式(39)和式(40)推导出的式(50)与试验得到的速率方程是近似一致的,说明假设正确。反应级数的差异可能是由于存在其他竞争性的萃取反应所致。

3 结论

从搅拌速度、反应温度、比界面积、萃取剂浓度、酸度、 Cl^- 浓度等方面,系统研究了 Cextrant 230 与 Cyanex 923 二元混合萃取体系及 Cextrant 230 单一萃取体系在盐酸介质中对钍离子的萃取动力学行为,证明将钍离子的萃取设定为一级可逆反应是合理的,并由测试结果分析得出钍的萃取动力学方程分别为 $R_F = k_F [Th^{4+}] [Cl^-]^{0.39} [Cextrant\ 230]^{1.00} [Cyanex\ 923]^{0.47}$ 和 $R_F = k_F [Th^{4+}] [Cl^-]^{0.28} [Cextrant\ 230]^{0.94}$ 。

混合体系中钍的萃取过程为扩散控制,而 Cextrant 230 单一体系为化学反应控制。2 个体系的萃取反应控速步骤均发生在本体(水相或有机相本体)。

参考文献:

- [1] 林双幸,张铁岭. 加快钍资源开发促进我国核能可持续发展[J]. 中国核工业, 2016(1): 32-36+64.
LIN Shuangxing, ZHANG Tieling. Accelerate the exploitation of thorium resources to promote the sustainable development of nuclear energy in China [J]. Chinese nuclear industry, 2016(1): 32-36+64 (in Chinese).
- [2] 廖伍平. 点“钍”成金[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(12): 1-4.
LIAO Wuping. Precious radioactive element: Thorium [J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2019, 40(12): 1-4 (in Chinese).
- [3] LU J, WEI Z, LI D, et al. Recovery of Ce (IV) and Th (IV) from rare earths (III) with Cyanex 923 [J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 77-87.
- [4] 苏杰,况王强,邝圣庭,等. Cextrant230 对氟碳铈矿盐酸优浸液中钍和铁的选择性去除[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(1): 178-186.
SU Jie, KUANG Wangqiang, KUANG Shengting, et

- al. Selective removal of thorium and iron from selective hydrochloric acid leach solution of bastnaesite by solvent extraction using Cextrant 230[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(1): 178-186(in Chinese).
- [5] 李艳玲, 邝圣庭, 廖伍平. Cextrant 230/二异辛基琥珀酸酯磺酸钠/正庚烷反相微乳液萃取钍[J]. 应用化学, 2022, 39(12): 1927-1936.
LI YanLing, KUANG Shengting, LIAO Wuping. Extraction of Thorium(IV) using Cextrant 230/anionic surfactant sodium bis(2-Ethylhexyl) sulfosuccinate/n-heptane microemulsion[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(12): 1927-1936 (in Chinese).
- [6] YANG X J, ZHANG Z F, KUANG S T, et al. Removal of thorium and uranium from leach solutions of ion-adsorption rare earth ores by solvent extraction with Cextrant 230 [J]. Hydrometallurgy, 2020, 194.
- [7] LU Y C, ZHANG Z Z, LI Y L, et al. Extraction and recovery of cerium(IV) and thorium(IV) from sulphate medium by an α -aminophosphonate extractant [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35(1): 34-40.
- [8] WANG H, KUANG S T, LIAO W P. Synergistic extraction and separation of thorium from rare earths in chloride media using mixture of Cextrant 230 and Cyanex 923 [J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(4): 759-767.
- [9] ISLAM F, BISWAS R K. Kinetics of solvent extraction of metal ions with HDEHP—II Kinetics and mechanism of solvent extraction of V(IV) from acidic aqueous solutions with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in benzene[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1980, 42(3): 421-429.
- [10] HORNER D E, MAILEN J C, THIEL S W, et al. Interphase transfer kinetics of uranium using the drop method, lewis cell, and kenics mixer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1980, 19(1): 103-109.
- [11] MA M, HE D S, WANG Q Y, et al. Kinetics of europium(III) transport through a liquid membrane containing HEH(EHP) in kerosene[J]. Talanta, 2001, 55(6): 1109-1117.
- [12] YANG X L, WANG X H, WEI C, et al. Extraction kinetics of tantalum by mibk from pulp using lewis cell[J]. Hydrometallurgy, 2013: 34-39.
- [13] YIN S H, LI S W, ZHANG B, et al. Extraction kinetics of neodymium(III) from chloride medium in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow [J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 160-165.
- [14] SALEH M I, BARI M F, JAB M S, et al. Kinetics of lanthanum(III) extraction from nitrate-acetate medium by Cyanex 272 in toluene using the single drop technique[J]. Hydrometallurgy, 2002, 67(1): 45-52.
- [15] LIU X Q, KONG F, LIAO J L, et al. Extraction kinetics of uranium(VI) and thorium(IV) with tri-isoo-amyl phosphate from nitric acid using a Lewis cell [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302(3): 1069-1076.
- [16] 郑重, 李德谦. 层流型恒界面池: CN219711 [P]. 1995-05-17.
- [17] WANG Y L, WANG Y B, ZHOU H Y, et al. Extraction kinetics of mixed rare earth elements with bifunctional ionic liquid using a constant interfacial area cell [J]. RSC Advances, 2017, 7(63): 39556-39563.
- [18] SATPATHY S, MISHRA S. Kinetics and mechanisms of solvent extraction and separation of La(III) and Ni(II) with DEHPA in petrofin [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(7): 1538-1548.
- [19] PEI J N, ZHOU J W, JIANG F, et al. Kinetics analysis of the forward extraction of cerium(III) by D2EHPA from chloride medium in the presence of two complexing agents using a constant interfacial area cell with laminar flow [J]. Green Processing and Synthesis, 2018, 7(4): 380-386.
- [20] WANG Y L, LI Y L, LI D Q, et al. Kinetics of thorium extraction with di-(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl phosphonate from nitric acid medium [J]. Hydrometallurgy, 2013, 140: 66-70.
- [21] LIU J J, WANG W W, LI D Q. Interfacial behavior of primary amine N1923 and the kinetics of thorium(IV) extraction in sulfate media [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 311(1/3): 124-130.
- [22] 魏海琴. DEHHAMP 及其衍生物的合成与在稀土和钍萃取分离中的应用研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [23] WANG L S, YU Y, HUANG X W, et al. Thermodynamics and kinetics of thorium extraction from

- sulfuric acid medium by HEH(EHP)[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150:167-172.
- [24] DANESI P R. The relative importance of diffusion and chemical reactions in liquid-liquid extraction kinetics[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2010, 2(1):29-44.
- [25] PIER R D, RENATO C, CHARLES F C. The kinetics of metal solvent extraction[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1980, 10(1):1-126.
- [26] YU J F, JI C. Interfacial chemistry and kinetics-controlled reaction mechanism of organo-phosphoric acid mixed extraction systems[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1992, (2):224-226.
- [27] WANG Y G, YUE S T, LI D Q, et al. Kinetics and mechanism of Y(III) extraction with CA-100 using a constant interfacial cell with laminar flow[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2002, 20(3):345-358.
- [28] CHEN Z, WANG Y D. Solvent extraction kinetics of Sm(III), Eu(III) and Gd(III) with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(2):317-321.
- [29] ZEBROSKI E L, ALTER H W, HEUMAN F K. Thorium complexes with chloride, fluoride, nitrate, phosphate, and sulfate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(12):5646-5650.
- [30] PELEG M, NORMAND M D, CORRADINI M G. The arrhenius equation revisited[J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 2012, 52(9):830-851.
- [31] DIETZ M L, FREISER H. Role of the interface in the kinetics and mechanism of nickel extraction with certain halogen-and alkyl-substituted 8-quinolins[J]. *Langmuir*, 1991, 7(2):284-288.

Mass Transfer Kinetics of Thorium Extraction with Mixtures of Cextrant 230 and Cyanex 923

WANG Hui^{1,2}, GAO Di^{1,2,3}, HUANG Yabin^{1,2}, KUANG Wangqiang^{1,2},
KUANG Shengting^{1,2,3}, LIAO Wuping^{1,2,3,4}

(1. Institute of Material and Chemistry, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China;

2. Institute of Rare Earths Material and Chemistry, Jiangxi Institute of Rare Earths, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China;

3. School of Rare Earths, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

4. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The kinetics of thorium extraction from hydrochloric acid medium by a binary mixed system of di(2-ethylhexyl) (2-ethylhexyl)aminomethylphosphonate (Cextrant 230) and trialkylphosphine oxide (Cyanex 923) was investigated using the laminar flow constant interfacial cell method. For comparison, the kinetics of thorium extraction by the Cextrant 230 single system was also studied. Systematic investigations were conducted on the effects of stirring rate, temperature, specific interfacial area, extractant concentration, acidity, and chloride ion concentration on the extraction rate. The results show that the extraction regime is deduced to be chemical reaction-controlled for the sole Cextrant 230 system and diffusion-controlled for the mixture system, respectively, and the extraction reaction occurring at the bulk phase would be the rate-determining step. The thorium extraction rate is barely affected with temperature variations in the sole Cextrant 230 system, but increased in the mixture system, with an activation energy of 14.74 kJ/mol. The concentration of chloride and extractants linearly related to the extraction rate indicates that the extraction of Th⁴⁺ both in the sole Cextrant 230 system and mixture system is a pseudo first-order reversible reaction.

Key words: thorium; Cextrant 230; Cyanex 923; binary system; extraction kinetics; chloride medium