

DOI:10.12119/j. yhyj. 202003010

2-丁基-1-正辛醇萃取硼酸的动力学研究

彭小五^{1,2,3}, 李丽娟^{1,2}, 时东^{1,2}, 张利诚^{1,2,3}, 李慧芳^{1,2,3}, 宋富根^{1,2},
聂锋^{1,2}, 姬连敏^{1,2}, 宋雪雪^{1,2}, 曾忠民^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用恒界面池法研究了 2-丁基-1-正辛醇萃取剂萃取硼酸的动力学, 考察了相界面面积、搅拌转速、反应物浓度和反应温度等因素对萃取速率的影响。结果表明萃取体系的萃取过程发生在两相界面区域, 萃取反应受扩散和化学反应共同控制, 主要扩散阻力区集中在水相, 2-丁基-1-正辛醇/煤油从卤水中萃取硼酸的动力学速率方程为, 其萃取硼酸的表观活化能为 $19.038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词:萃取动力学; 硼酸; 2-丁基-1-正辛醇; 恒界面池法

中图分类号: O613.8

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2020)03-0079-06

硼及其化合物在国民经济及工农业生产发展中具有重要的地位, 在化学、冶金、农业和国防工业中具有广泛的用途^[1-4]。目前, 硼的生产主要来源于固体硼矿和液体硼矿, 液体硼资源包括盐湖卤水、地下卤水等, 在盐湖卤水的开发过程中, 硼的高效分离既可以制备高品质硼酸产品, 也可降低硼对生产锂、镁等有价值元素产品品质的影响。因此, 盐湖卤水中的硼资源的高效分离提取, 对促进我国盐湖资源的综合利用具有重要意义。目前, 针对盐湖卤水中硼资源的特点, 研究的比较多的是溶剂萃取法, 且研究多见于对新型萃取体系的开发, 而对萃取过程中的传质规律的研究较少, 萃取动力学的研究是强化萃取过程的重要途径, 也是溶剂萃取化学的重要研究内容之一。

目前萃取动力学的研究方法主要有恒界面池法^[5-7]、高速搅拌法^[8]、短间接接触法^[9]和单液滴法^[10-12]。由于恒界面池法装置简单、操作方便而最为常用。因此, 本文采用恒界面池法, 通过研究各个操作条件对萃取速率的影响, 确定了萃取

速率与各因素之间的关系及动力学速率方程, 对萃取设备的选型和设计具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验使用的主要试剂: 2-丁基-1-正辛醇 (梯希爱(上海)化成工业发展有限公司); 煤油 (工业级); 硼酸、四氯化碳、氯化镁、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯试剂。实验中水相为硼酸和氯化镁配制的模拟卤水。

实验使用的仪器: ICAP-6500-DUO 等离子体光谱仪 (美国赛默飞公司); SR-2DW 垂直振荡仪 (日本 Taitec 公司); 单道可调移液枪 (德国 Brand 公司); pH 计 (梅特勒托利多仪器有限公司); 分析天平 (德国 Sartorius 分析设备有限公司) 等。

收稿日期: 2019-03-13; 修回日期: 2019-03-14

基金项目: 青海省自然科学基金青年项目 (2020-ZJ-962Q); 青海省重点研发项目 (2019-GX-166); 中科院国际合作项目 (122363KYSB20190033)

作者简介: 彭小五 (1991-), 男, 助理研究员, 主要从事盐湖锂、硼等有价值元素的分离提取研究工作。Email: pengxiaowu@isl.ac.cn。

通信作者: 李丽娟 (1962-), 女, 研究员, 主要从事: 盐湖盐矿资源分离提取与微纳米材料等的研究工作。Email: lilj@isl.ac.cn; 584231926@qq.com。

1.2 实验装置

恒界面池装置如图 1 所示,池体由有机玻璃制造,含恒温水夹套,上下两相通过电动搅拌器控制转速,两个搅拌轴的位置相对于界面池体而言是固定的,操作温度通过恒温循环水控制。

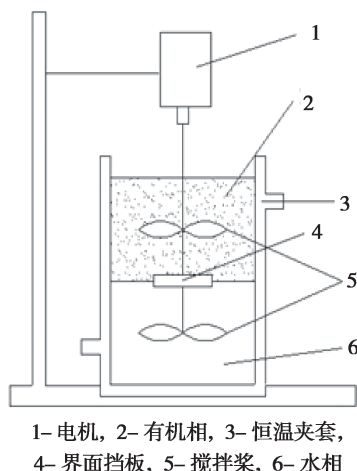


图 1 恒界面池装置图

Fig. 1 Experimental apparatus (modified Lewis cell)

实验方法:先往界面池里加入 15 mL 水相,然后用注射器沿搅拌轴缓慢加入 15 mL 有机相,两相界面没有明显波动,在固定的转速、温度、浓度等条件下使其在稳定界面充分反应,然后固定时间间隔,用移液枪移取水相,稀释后用 ICP 分析硼的浓度,通过物料衡算计算有机相中硼的浓度。依此步骤,研究了搅拌转速、两相物料浓度、温度以及两相接触面积对反应速率的影响。

1.3 数据处理方法

萃取速率 R 定义为在一定温度下,单位时间内通过单位相界面积萃取的 H_3BO_3 的量,表达式如下:

$$R = - (Vd[\text{H}_3\text{B O}_3]_{\text{aq}}/Adt) \\ = (Vd[\text{H}_3\text{B O}_3]_{\text{org}}/Adt) \quad (1.1)$$

其中“aq”和“org”分别代表水相和有机相; A 为两相接触面积, t 为时间。在一组特定的实验条件下可以的一到一组 $[\text{H}_3\text{B O}_3]_{\text{org}}$ 和时间 t 的数据,采用线性最小二乘法处理实验数据,可得到 $\frac{d[\text{H}_3\text{BO}_3]_{\text{org}}}{dt}$ 的值,在一定的 pH 和温度的条件下,

硼酸的萃取速率随硼酸浓度和萃取剂浓度的改变而改变,萃取速率 R 可由下式(1.2)表示:

$$R = K[\text{H}_3\text{B O}_3]^a[\text{R}(\text{OH})_n]^b \quad (1.2)$$

其中 n 为 1 或 2 分别表示一元和二元醇; K 为速率常数。对两边取对数,可得式(1.3):

$$\lg R = \lg K + a \lg [\text{H}_3\text{B O}_3] + b \lg [\text{R}(\text{OH})_n] \quad (1.3)$$

通过固定有机相中萃取剂的浓度,改变水相中硼酸的浓度,可以求得 $\lg R$ 与 $\lg [\text{H}_3\text{BO}_3]$ 的关系图,斜率即是反应级数 a ,同样,固定水相中硼酸的浓度,改变有机相中萃取剂的浓度,可以求得 $\lg R$ 与 $\lg [\text{R}(\text{OH})_n]$ 的关系图,斜率即是反应级数 b 。

当硼酸浓度和萃取剂浓度一定时,改变温度,得出温度对速率常数的影响,通过 Arrhenius (阿伦尼乌斯) 方程可计算出反应活化能 E_a :

$$\ln K = - \frac{E_a}{RT} + \ln K_0 \quad (1.4)$$

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度对萃取速率的影响

为了初步判断反应的控制模式,研究了转速 r 对萃取速率的影响。实验过程中,固定其中一相的转速为 150 r/min,改变另一相内的搅拌转速为 0 r/min、80 r/min、110 r/min、150 r/min、200 r/min,分别得到了在水相与有机相内,不同搅拌速度下有机相中硼浓度的变化。实验条件:萃取剂浓度 2.0 mol/L,水相硼酸浓度 0.15 mol/L, pH = 1.3,温度为 298 K。有机相硼浓度随时间变化的结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着时间的推移有机相中硼浓度逐渐增加,由式(1.1)可以计算出不同转速下的反应速率 R ,可得到 R 随搅拌转速的变化,如图 3 所示。由图 3(a)可知,当固定有机相内搅拌转速为 150 r/min 时改变水相的搅拌转速,随着搅拌速度的增加反应速率 R 呈上升趋势;由图 3(b)可知,当固定水相内搅拌转速 150 r/min 时改变有机相的搅拌转速,随着搅拌速度的增加反应速率 R 基本保持不变,说明该萃取过程反应速率与有机相内的搅拌速度无关,其反应速率主要受水相内扩散的控制。

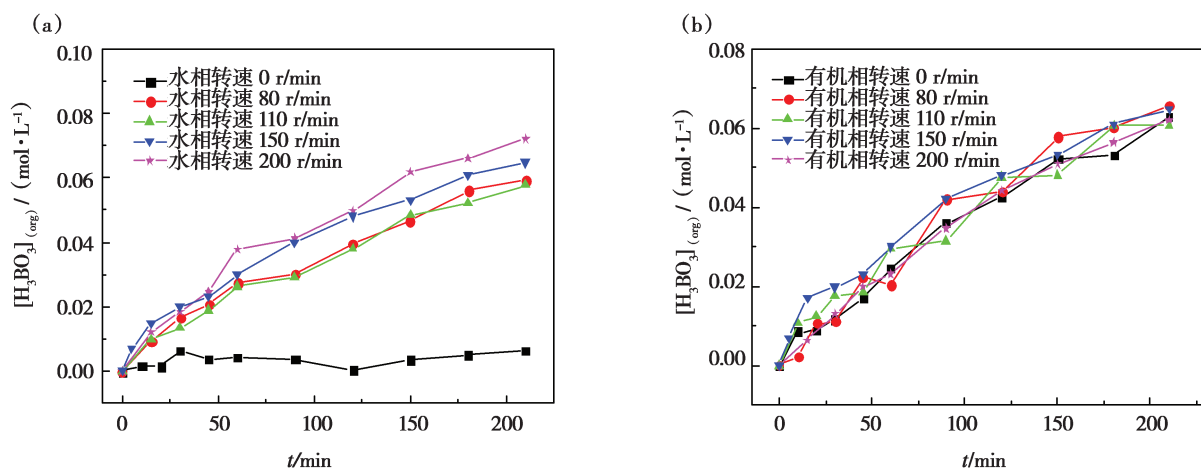


图2 不同转速有机相中硼酸浓度随时间变化:(a)改变水相转速;(b)改变有机相转速

Fig. 2 The concentration of boric acid in organic changes with time at different rotation speeds

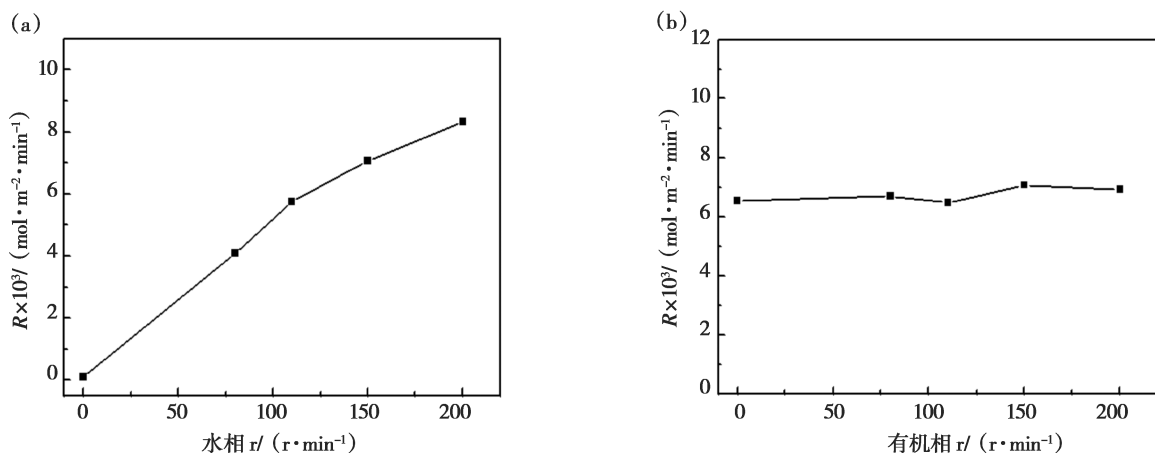


图3 搅拌速度对反应速率的影响:(a)改变水相转速;(b)改变有机相转速

Fig. 3 The effect of rotation speeds on reaction rate

2.2 两相接触面积对萃取速率的影响

为了判断反应过程是在界面区域还是在相内反应,研究了兩相接触面积对萃取速率的影响。控制实验条件:萃取剂浓度 2.0 mol/L,水相中硼酸浓度 0.15 mol/L, pH 为 1.3,兩相内搅拌速度为 150 r/min,得到了萃取速率与兩相接触面积之间的关系,结果如图 4 所示。随着兩相接触面积的增加,萃取速率呈线性上升的趋势,相关性系数 r 为 0.991 5,可见 2-丁基-1-正辛醇对硼酸的萃取过程主要发生在兩相界面区域。

2.3 温度对萃取速率的影响

固定萃取剂浓度为 2.0 mol/L,水相硼酸浓度 0.15 mol/L, pH 为 1.3,兩相内搅拌速度为

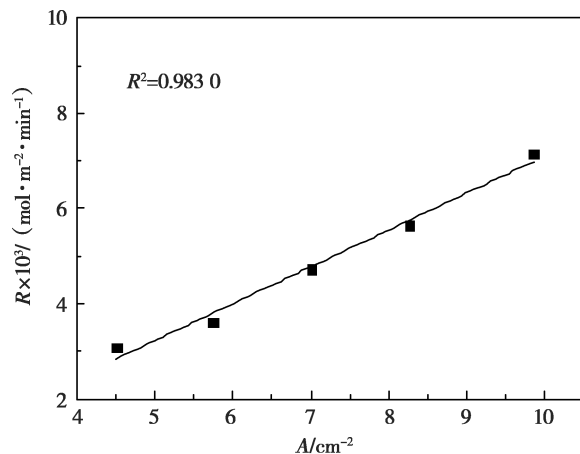


图4 兩相接触面积对反应速率的影响

Fig. 4 The effect of contact area of two phases on reaction rate 150 r/min,在温度 278 ~ 328 K 的范围内,研究了温度对萃取速率常数的影响,测定结果如图 5 所

示。根据 Arrhenius 方程可计算出表观活化能 $E_a = 19.038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。一般认为^[13]萃取反应的活化能小于 $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,萃取过程为扩散控制,活化能在 $20 \sim 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间时,为混合控制过程,活化能大于 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,此过程认为是化学反应控制。在本实验的条件下,计算出来该萃取过程的表观活化能为 $19.038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,接近 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,认为 2-丁基-1-正辛醇萃取硼酸的过程为扩散和化学反应共同作用的混合控制类型。

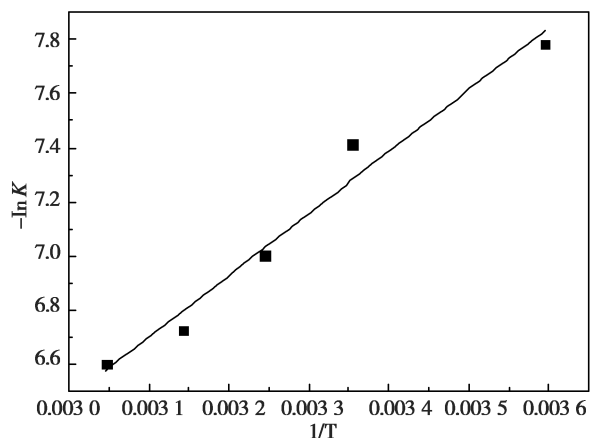


图 5 温度对萃取速率常数的影响

Fig. 5 The effect of temperature for the constant of reaction rate

2.4 水相硼酸初始浓度对萃取效率的影响

在 2-丁基-1-正辛醇浓度为 2.0 mol/L 时,水相中硼酸初始浓度在 $0.03 \sim 0.15 \text{ mol/L}$ 范围内变化,得到有机相中硼酸浓度随时间的变化,

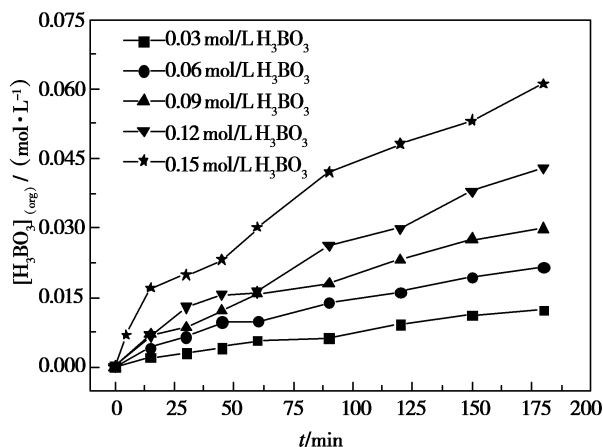


图 6 不同初始硼酸浓度有机相中硼酸浓度随时间变化

Fig. 6 The relationship between concentration of boric acid in organic phase and time at different initial concentration of boric acid in aqueous phase

如图 6 所示,随着水相中硼酸初始浓度的增加,有机相中硼酸浓度增长速率越大,说明萃取速率更快。同样由式(2.1)求出不同硼酸初始浓度下的反应速率 R ,以 $\lg R$ 对 $\lg [H_3BO_3]$ 作图,如图 7 所示,斜率为 0.933,说明硼酸浓度对该体系萃取过程的速率近似呈一级反应的影响。

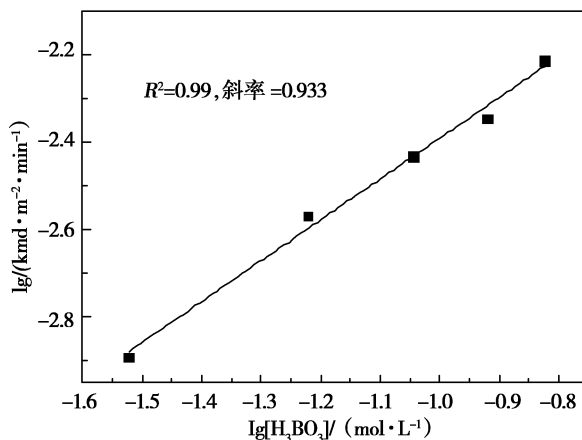


图 7 $\lg R$ 与 $\lg [H_3BO_3]$ 关系图

Fig. 7 Plot of $\lg [H_3BO_3]$ as a function of $\lg R$

2.5 萃取剂初始浓度对萃取速率的影响

在水相中硼酸浓度为 0.15 mol/L ,有机相中 2-丁基-1-正辛醇初始浓度在 $0.5 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ 范围内变化时,得到有机相中硼酸浓度随时间的变化,如图 8 所示。萃取速率随着 2-丁基-1-正辛醇初始浓度的增大而增大。由式(2.1)求出不同萃取剂浓度下的反应速率 R ,以 $\lg R$ 对 $\lg [ROH]$ 作图,如图 9 所示。斜率为 1.905,说明 2-丁基-1-正辛醇浓度对萃取硼酸过程的速率近似呈二级反应的影响。由此可得温度为 298 K 时,2-丁基-1-正辛醇萃取硼酸的动力学方程式为:

$$R = 7.231 \times 10^{-3} [H_3BO_3] [R(OH)]^2 \quad (2.1)$$

其中萃取速率常数 $K = 7.231 \times 10^{-3} \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$,平均标准偏差 $RSD = 4.14\%$ 。

2.6 萃取动力学机理探讨

2-丁基-1-正辛醇从盐湖卤水中萃取硼形成的萃合物可能是硼酸-2-丁基-1-正辛醇酯和硼酸-二-2-丁基-1-正辛醇酯^[11]。为了进一步验证萃取速率方程,可对萃取过程进行如下假设:

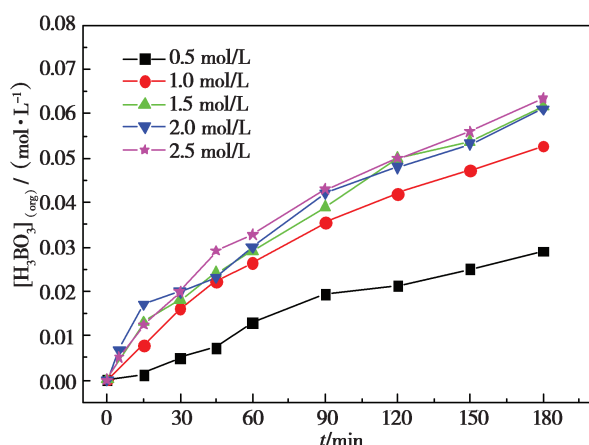


图8 不同初始萃取剂浓度有机相中硼酸浓度随时间变化

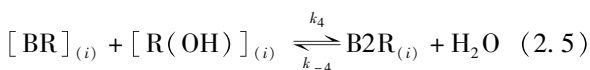
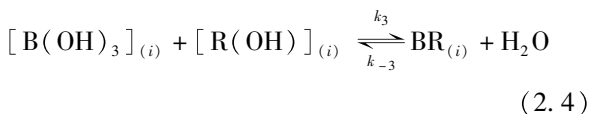
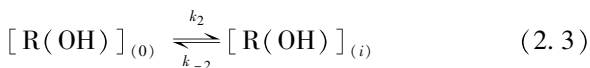
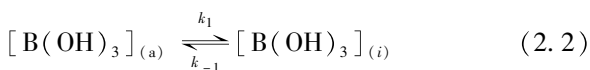
Fig. 8 The concentration of boric acid in organic phase changes with time at different initial concentration of extractant

(1) 水相中的 $B(OH)_3$ 从水相主体扩散到相界面区;

(2) 有机相中的萃取剂 2-丁基-1-正辛醇 ($R(OH)$) 从扩散到相界面区;

(3) 萃取剂 2-丁基-1-正辛醇和 $B(OH)_3$ 在相界面处结合形成中间产物 $BR_{(i)}$, 中间产物 $BR_{(i)}$ 再与一分子 $B(OH)_3$ 结合, 形成产物 $B2R_{(i)}$, $BR_{(i)}$ 和 $B2R_{(i)}$ 再由相界面处扩散到有机相主体中。

根据上述假设可将萃取过程表示如下:



a, o, i 分别代表水相, 有机相和相界面区, k_1, k_2, k_3, k_4 和 $k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4}$ 分别代表正向传质速率和逆向传质速率。

由于络合物在有机相中的扩散速度很快, 所以对反应速率的影响忽略不计, 假设式(2.5)是给萃取过程的决速步骤, 则反应速率可以写为:

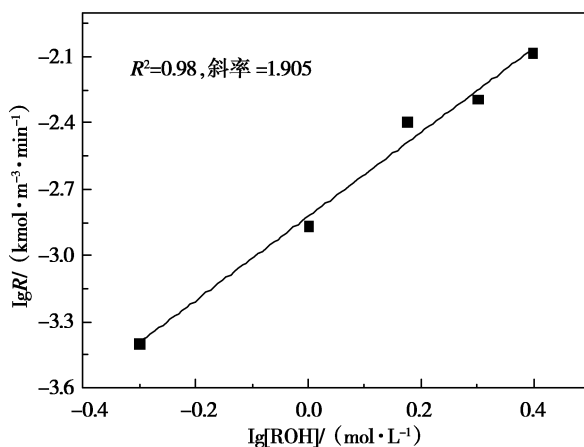
图9 $\lg R$ 与 $\lg [ROH]$ 关系图

Fig. 9 Plot of $\lg [ROH]$ as a function of $\lg R$

$$R = \frac{d[B2R]_{(i)}}{dt} = \frac{k_4}{k_{-4}} [BR]_{(i)} [R(OH)]_{(i)} \quad (2.8)$$

由稳态近似法可得式 2.9:

$$R = \frac{d[B2R]_{(i)}}{dt} = \frac{k_1 k_3 k_4 k_2^2}{k_{-1} k_{-3} k_{-4} k_{-2}^2} [B(OH)_3]_{(a)} [R(OH)]_{(i)}^2 \quad (2.9)$$

式 2.9 可写为:

$$R = k_f [B(OH)_3]_{(a)} [R(OH)]_{(i)}^2 \quad (2.10)$$

$$\text{式中 } k_f = \frac{k_1 k_3 k_4 k_2^2}{k_{-1} k_{-3} k_{-4} k_{-2}^2}。$$

由稳态近似法所得动力学方程式(2.10)与实验所得的宏观动力学方程式(2.1)一致, 符合前面假设的萃取机制。

3 结 论

本文采用 2-丁基-1-正辛醇/煤油萃取体系进行了从含硼溶液中萃取硼酸的动力学研究, 考察了各个因素对硼萃取速率的影响, 并对萃取动力学机理进行了探讨, 具体结论如下。

1) 搅拌转速和两相接触面积对硼酸萃取速率的影响研究表明, 该体系萃取硼酸的过程发生在两相界面区域, 且扩散阻力区集中在水相。

2) 温度对硼酸萃取速率的影响研究表明, 2-丁基-1-正辛醇/煤油萃取体系萃取硼酸的表观活化能为 $19.038 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为扩散和化学反

应共同作用的混合控制类型。

3) 萃取反应物浓度对硼酸萃取速率的影响研究表明,在 298 K 时,2-丁基-1-正辛醇/煤油体系萃取硼酸的动力学速率方程为 $R = 7.231 \times 10^{-3} [H_3BO_3][R(OH)]^2$, H_3BO_3 浓度对该萃取反应为一级反应,萃取剂 2-丁基-1-正辛醇浓度对该萃取反应为二级反应。

4) 萃取反应机理的推导结果表明,硼酸-2-丁基-1-正辛醇酯与 $B(OH)_3$ 进一步络合生成硼酸-二-2-丁基-1-正辛醇酯的步骤为决速步骤,该假设与实验结果的宏观动力学方程一致。

参考文献:

- [1] Prentice L H, Tyas M J, Burrow M F. The effects of boric acid and phosphoric acid on the compressive strength of glass-ionomer cements[J]. Dental Materials, 2006, 22(1): 94-97.
- [2] Colakoglu G R, Colak S, Aydin I, et al. Effect of boric acid treatment on mechanical properties of laminated beech veneer lumber[J]. Silva Fennica, 2015, 37(4): 505-510.
- [3] Miller E W, Albers A E, Chang C J, et al. Boronate-Based Fluorescent Probes for Imaging Cellular Hydrogen Peroxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(47): 16652-16659.
- [4] 唐尧,陈春琳,熊先孝,等.世界硼资源分布及开发利用现状分析[J].现代化工,2013,33(10):1-6.
- [5] 孙思修,薛梅.溶剂萃取动力学研究方法—恒界面池法[J].化学通报,1996,(7):50-52.
- [6] 李洲.萃取动力学研究实验装置的评介(一),恒界面池的型式和操作特性[J].化工冶金,1987,8(3):47-57.
- [7] Zhang L C, Li L J, Shi D, et al. Kinetics and mechanism study of lithium extraction from alkaline solution by HFTA and TOPO and stripping process using Lewis cell technique[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211(18): 917-924.
- [8] 孙思修,刘桂华,杨永会,等.溶剂萃取动力学研究方法—高速搅拌法[J].化学通报,1994,(11):46-49.
- [9] Horner D, Mailen J, Thiel S, et al. Interphase Transfer Kinetics of Uranium Using the Drop Method, Lewis Cell, and Kenics Mixer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1979, 19(1): 103-109.
- [10] 孙思修,高自立.溶剂萃取动力学研究方法—生产液滴法[J].化学通报,1993,(9):54-57.
- [11] Petera J, Weatherley L R. Modelling of mass transfer from falling droplets[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(16): 4929-4947.
- [12] 李慧芳,李丽娟,时东,等.磷酸三丁酯—磺化煤油从盐湖卤水中萃取锂的动力学研究[J].盐湖研究,2015,23(2): 51-57.
- [13] Peng X W, Li L J, Shi D, et al. Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1-n-octanol[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 161-167.

Kinetics of Extraction of Boric Acid with 2-Butyl-1-n-octanol

PENG Xiao-wu^{1,2,3}, LI Li-juan^{1,2}, SHI Dong^{1,2}, ZHANG Li-cheng^{1,2,3}, LI Hui-fang^{1,2,3}, SONG Fu-gen^{1,2},
NIE Feng^{1,2}, JI Lian-min^{1,2}, SONG Xue-xue^{1,2}, ZENG Zhong-min^{1,2}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources,
Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100018, China)

Abstract: The kinetics of extraction of boric acid by 2-butyl-1-n-octanol extractant was investigated by constant interface cell method. The effects of interface area, stirring speed, reactant concentration and reaction temperature on the extraction rate were investigated. The results showed that the extraction process of the extraction system occurred in the two-phase interface regions, and the extraction reaction was controlled by diffusion and chemical reaction. The main diffusion resistance zone was located in the water phase. The kinetic rate equation for the extraction of boric acid by 2-butyl-1-n-octanol/kerosene was established as $R = 7.231 \times 10^{-3} [H_3BO_3][R(OH)]^2$, and the apparent activation energy of the systems was 19.038 kJ·mol⁻¹.

Key words: extracting kinetics; boric acid; 2-butyl-1-n-octanol; constant interface cell method