

# 二乙基二硫代氨基甲酸钠在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度

王鸿冰, 王涛, 沈忠耀

(清华大学化工系, 北京 100084)

**摘要:** 利用动态法测定了超临界络合萃取中一种常用的络合剂—固体二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDC·3H<sub>2</sub>O)在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度. 实验在 308.15~328.15 K, 10~30 MPa 的范围内进行, 溶解度随温度、压力的增大而增大. 将实验结果用 Chrastil 综合模型法进行关联, 取得了比较好的关联精度.

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; 溶解度; 二乙基二硫代氨基甲酸钠

**中图分类号:** TQ028.3<sup>+</sup>2; O614.112<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)03-0309-03

## 1 前言

近20年来, 利用超临界流体的特殊性质开发了一项新型的化工分离技术—超临界萃取(SFE)<sup>[1]</sup>. 90年代初又诞生了超临界络合萃取技术(Supercritical fluid chelating extraction, SFCE), 它是利用带有亲脂性基团的络合剂通过配位键与被萃离子生成电中性的、稳定的、易溶解于超临界流体的络合物, 并经传质进入超临界流体相而与原基质分开的一种分离方法. 目前国内外超临界络合萃取的研究方兴未艾, 其研究领域主要集中在环境治理、冶金、电子材料和陶瓷生产等方面<sup>[2-4]</sup>.

二乙基二硫代氨基甲酸盐类(DDC类)是目前在超临界络合萃取中应用较广的络合剂, 其中的二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDC·3H<sub>2</sub>O)能从水溶液中萃取40种以上的金属离子. 由于它不与碱金属、碱土金属、卤素元素和镧系金属发生作用, 其萃取还具有一定的选择性<sup>[5]</sup>. 络合剂 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度数据非常缺乏, 仅有个别实验条件下的一两个数据点<sup>[6]</sup>. 为此, 本文系统地测定了 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 在超临界 CO<sub>2</sub> 中各种条件下的溶解度.

## 2 实验系统及测量方法

超临界流体中溶解度的测量有不同的分类方法<sup>[7,8]</sup>: 根据溶质饱和方式可分为动态法和静态法, 根据分析方法可分为重量法、光谱法、色谱法等, 还可以根据测量方式分为在线测量和离线测量. 采用静态法研究相平衡时, 通常必须连续搅拌或循环若干小时, 而且在溶解度较大时才能保证足够的精度; 采用动态法, 平衡过程可在柱式设备内进行, 溶质与流体能充分接触, 达到平衡的时间可以缩短, 采样和分析可以用降压分离及称重法. 另外, 动态法用的是常用设备, 技术要求简单, 可以迅速地重复实验, 所得数据有足够的精确性. 本文采用动态法进行测量.

实验装置如图1所示, 饱和釜为一个内径40 mm、长230 mm的柱式不锈钢容器. 釜内以脱脂棉填充, 中间插入一支特制的热电偶以测量温度. 温度由加热夹套控制, 压力由减压阀保持恒定. 气体流量由严格标定过的湿式气体流量计测定. 实验过程中温度和压力控制精度在 $\pm 1 \times 10^5$  Pa 和  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  以内.

实验时, 称量一定量的溶质, 以定量分析滤纸包好, 随同脱脂棉一起放入饱和釜中. CO<sub>2</sub> 经装有吸附剂的净化柱净化后, 由 NOVA 膜式压缩机增压到指定的压力, 再由预热柱进入饱和釜, 与

溶质充分接触达到平衡, 经过微调阀降压, 析出的溶质由水吸收后放空. 由流量计计量流体的体积流量, 再由滤纸包前后的质量变化即可求出溶质的摩尔分率.

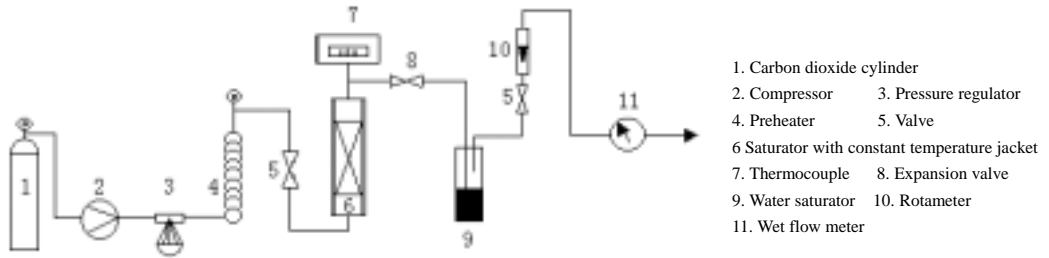


图 1 溶解度测量装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

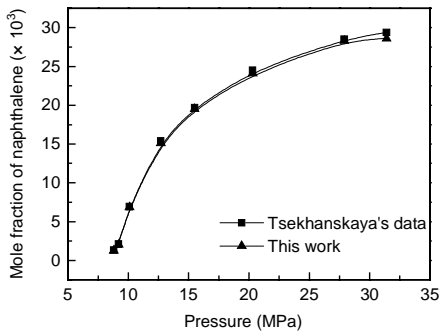


图 2 318.15 K 时萘在 SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> 中的溶解度

Fig.2 Solubility of naphthalene in SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> at 318.15 K

为了检验本实验装置的精度, 测定了萘在 318.15 K 的 SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> 中各种压力下的溶解度, 并且与 Tsekhsanskaya<sup>[9]</sup> 的静态法比较, 如图 2 所示, 数据和文献符合得比较好, 平均偏差为 2.03%. 为了确保动态法测定过程中溶解确实达到饱和, 还进行了以下实验: 改变气体流速 (1.50~3.52 L/min, 标准), 改变滤纸包在饱和釜中的位置, 所测定的溶解度数据不变, 由此说明溶解确实达到平衡. 实验所用的 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 为分析纯 (北京化学试剂公司), CO<sub>2</sub> 纯度大于 99.95% (北京分析仪器厂).

### 3 实验结果及关联模型

NaDDC·3H<sub>2</sub>O 的溶解度数据如图 3 和 4 所示, 在本文的实验条件下, 溶解度随温度、压力的升高而升高. 这是由于压力升高时, SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> 的密度增大, 溶解能力增强, 因而溶解度增大. 而温度升高时, 由于与密度的下降相比, 蒸汽压的上升占主要因素, 因而溶解度升高.

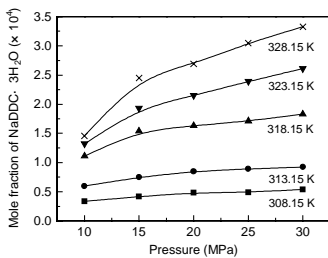


图 3 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 溶解度-压力曲线

Fig.3 Solubility of NaDDC·3H<sub>2</sub>O in SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> as a function of pressure

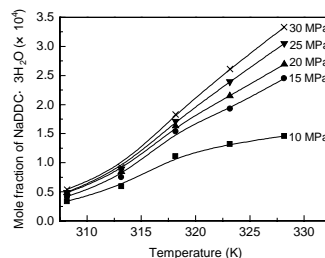


图 4 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 溶解度-温度曲线

Fig.4 Solubility of NaDDC·3H<sub>2</sub>O in SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub> as a function of temperature

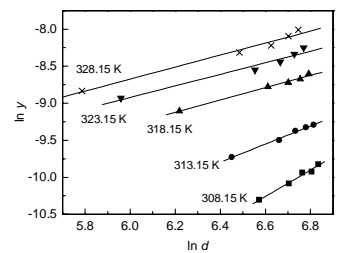


图 5 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 溶解度的 ln y-ln d 线性曲线

Fig.5 Linear plot of ln y vs. ln d for solubilities of NaDDC·3H<sub>2</sub>O in SF<sub>6</sub>CO<sub>2</sub>

由于缺乏 NaDDC·3H<sub>2</sub>O 的相关热力学参数,如沸点、临界参数、饱和蒸汽压,本文采用 Chrastil 缔合模型而非状态方程(EOS)来关联实验数据. 由 Chrastil 缔合模型可得出如下的关系式来关联溶质的溶解度和 SF CO<sub>2</sub> 的密度<sup>[10]</sup>:

$$\ln y = k \ln d + p,$$

关联的效果见图 5. 从图中可以看出关联的结果是令人满意的.

## 4 结 论

建立了一套测定固体在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的实验装置,在蔡-SF CO<sub>2</sub> 验证实验的基础上,测定了络合剂二乙基二硫代氨基甲酸钠 (NaDDC·3H<sub>2</sub>O) 在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度. 在 308.15~328.15 K, 10~30 MPa 的范围内,溶解度随着温度、压力的增大而增大. 用 Chrastil 缔合模型对数据进行关联,关联效果较好. 本工作为该络合剂在超临界络合萃取中的实际应用奠定了一定的基础.

符号表:

$d$	超临界流体密度 (g/L)	$k$	缔合数	SF	超临界流体	$y$	溶质的摩尔分率
$p$	与温度有关的常数	$P$	压力 (MPa)	$T$	温度 (K)		

参考文献:

- [1] Darr J A, Poliakoff M. New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids [J]. Chem. Rev., 1999, 99: 495-541.
- [2] William C Jr, Erkey Can A A. Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 1765-1770.
- [3] MA Jun-fen. Study on Supercritical-chelating Extraction of Mercury Ion [D]. Beijing: Tsinghua University, 1998. 1-58 (in Chinese).
- [4] Ashraf-Khorassani M, Combs M T, Larry T, et al. Supercritical Fluid Extraction of Metal Ions and Metal Chelates from Different Environments [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 774: 37-49.
- [5] WAI C M, WANG Shao-fen. Review: Supercritical Fluid Extraction: Metals as Complexes [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 785: 369-383.
- [6] WAI C M, WANG Shao-fen, LIU Yan, et al. Evaluation of Dithiocarbamates and B-diketones as Chelating Agent in Supercritical Fluid Extraction of Cd, Pb, and Hg from Solid Samples [J]. Talanta, 1996, 43: 2083-2091.
- [7] Bruno T J, Ely J F. Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications [M]. Boca Raton: CRC Press. 1991. 312-319.
- [8] Bartle K D, Clifford A A, Jafar S A, et al. Solubility of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1991, 20(4): 721-755.
- [9] Tsekhanskaya Yu V, Imotev M B, Mushkina E V. Solubility of Naphthalene in Supercritical Carbon Dioxide [J]. Russ. J. Phys. Chem., 1964, 38: 1173-1175.
- [10] Chrastil J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases [J]. J. Phys. Chem., 1982, 86: 3016-3021.

## Solubility of Sodium Diethyldithiocarbamate Trihydrate in Supercritical Carbon Dioxide

WANG Hong-bing, WANG Tao, SHEN Zhong-yao

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The solubility of a chelating agent, sodium diethyldithiocarbamate trihydrate (NaDDC·3H<sub>2</sub>O), in supercritical carbon dioxide is determined by a dynamic method in the pressure range of 10~30 MPa at 308.15~328.15 K. It is found that the solubility increases with pressure and temperature. The experimental results are correlated by the Chrastil association model and good agreement is observed.

**Key words:** sodium diethyldithiocarbamate trihydrate (NaDDC·3H<sub>2</sub>O); solubility; supercritical CO<sub>2</sub>