

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗОМОЛЯРНЫХ СЕРИЙ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭКСТРАКЦИИ ЙОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИЦИЕЙ ТБФ-ИЗООКТАН

Вишнякова К.Ю., Пономарева П.А.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция. Экстракция является перспективным методом концентрирования и разделения элементов [2].

Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель. Начало количественному описанию экстракции (с химических позиций) положили Кольтгоф и Сендел, которые вывели в 1941 году уравнение, характеризующее экстракцию хелатов. Ирвинг и Уильямс развили эту теорию.

Последующие интенсивные исследования привели к выяснению химизма большинства экстракционных процессов. Современные экстракционные методы достаточно универсальны. Трудно найти типы соединений, которые нельзя было бы экстрагировать. С помощью экстракции можно разделять многокомпонентные системы, причем эффективнее и быстрее, чем это достигается другими методами. Экстракционные методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения в экстракт микроэлементов или матрицы, индивидуального и группового выделения элементов. Выполнение экстракционного разделения и концентрирования обычно не требует сложного и дорогостоящего оборудования [3].

Экстракция, как и растворение, является результатом сил, действующих между молекулами экстрагируемого соединения и молекулами растворителей. В этих процессах образуются связи между молекулами растворителей. В этих процессах образуются связи между молекулами растворителя и ассоциата растворяемого вещества и растворителя [4].

Хотя для извлечения неорганических веществ важно, чтобы экстрагент образовал с извлекаемым веществом химическую связь, она не должна быть слишком прочной, так как это затруднило бы реэкстракцию. По мере упрочнения связи экстрагент – извлекаемое вещество приходится иметь дело с процессами, в которых химические реакции играют все более важную роль [5].

Вторым видом взаимодействия является сольватация молекулы экстрагируемого вещества одной или несколькими молекулами экстрагента с образованием сольвата определенного состава.

Третьей причиной экстракции может быть химическое взаимодействие растворенного соединения с экстрагентом или со специально введенными реактивами, приводящие к образованию экстрагируемых соединений. Сюда относится экстракция веществ в виде солей, ионных ассоциатов, внутрикомплексных соединений [4].

Простейшей является система, в которой относительно инертная молекула

распределяется между двумя несмешивающимися растворителями. Одним из хорошо известных примеров экстракционных систем такого типа является распределение молекулярного йода между водой и неполярным органическим растворителем [5].

Наиболее благоприятные условия для экстракции создаются при образовании нейтральных молекул с частичной или полной дегидратацией. Такие молекулы нарушают структуру воды и выталкиваются в менее упорядоченную органическую фазу.

Предложено много различных классификаций экстракционных процессов, но в основном их классифицируют на четыре группы:

1. Простое физическое распределение.
2. Катионообменная экстракция – экстракция органическими кислотами или их солями, а также хелатообразующими реагентами.
3. Анионообменная экстракция – экстракция солями органических оснований.
4. Экстракция нейтральными экстрагентами (спиртами, эфирами, кетонами) по сольватному или гидратно-сольватному механизму.

Гидратно-сольватный механизм. При экстракции по механизму этого типа образуется сложный катион на основе иона гидроксония, который содержит сольватирующие молекулы экстрагента (например, кетона или ТБФ). К этому катиону присоединяется металлсодержащий анион, что приводит к образованию нейтральной крупной молекулы, извлекаемой в органическую фазу.



По этому механизму трибутилфосфатом экстрагируются многие элементы.

При использовании смеси двух экстрагентов в ряде случаев наблюдаются отклонения от аддитивности экстракции. Эти отклонения могут быть положительными (синергетный эффект) и отрицательными (антисинергетный эффект). Явление синергизма, открытое в 1957г, нашло применение в технологии. Синергизм наблюдается во многих экстракционных системах и обусловлен химическими взаимодействиями в органической фазе.

Эффект смещения (ЭС) экстрагентов определяется уравнением(2):

$$\text{ЭС} = \frac{D_{\text{эксп}}}{D_{\text{расч}}} \quad (2)$$

где $D_{\text{эксп}}$ и $D_{\text{расч}}$ – найденный экспериментально и вычисленный (из предположения аддитивности) коэффициент распределения.

Если ЭС равно 1, синергетный (или антисинергетный) эффект отсутствует; если ЭС больше 1, имеет место синергетный эффект, если меньше 1 – антисинергетный эффект.

Для системы из смеси экстрагентов Э_1 и Э_2 коэффициент распределения $D_{\text{Э}_1+\text{Э}_2}$ можно определить по формуле:

$$\lg(D_{\varepsilon_1+\varepsilon_2}) = \lg D_{\varepsilon_1} - x_2(\lg D_{\varepsilon_1} - \lg D_{\varepsilon_2}) \quad (3)$$

где x_2 – мольная доля второго экстрагента, D_{ε_1} , D_{ε_2} – коэффициент распределения первого и второго экстрагента.

Синергетные эффекты наблюдаются в ряде систем с солеобразующим и нейтральным экстрагентом, двумя нейтральными экстрагентами, смесью катионного и анионного экстрагента, в системах хелатный агент-нейтральный лиганд.

Метод изомолярных серий позволяет установить состав экстрагируемых комплексов, что является важным этапом в установлении механизма процесса.

Также метод изомолярных серий является физико-химическим методом определения состава сольватов при переменном количестве компонентов, но при постоянной их сумме [1].

Составу сольвата отвечает максимальное значение определяемого свойства. В нашем случае – десятичного логарифма коэффициента распределения.

Экстракцию проводили при соотношении фаз органическая-водная 1/10. При этом соотношения экстрагент/разбавитель составляли 10:0; 8:2; 6:4; 5:5; 3:7; 2:8; 1:9; 0,5:9,5; 0,3:9,7; 0,1:9,9; 0:10. Методом объемного анализа с тиосульфатом натрия определяли остаточную концентрацию йода в рафинате.

При экстракции смесью индивидуальных разбавителей взаимодействие йода и органических разбавителей, таких как бензол, керосин следует рассматривать как простое физическое распределение. Синергетный эффект при простом физическом распределении не описан в литературе. И предполагается, что это явление может быть объяснено следующим образом: разбавители, керосин или петролейный эфир, выполняют функцию пересольватирующего органического растворителя, который улучшает способность образующегося сольвата, перераспределяться в другую фазу неполярного разбавителя, например бензола.

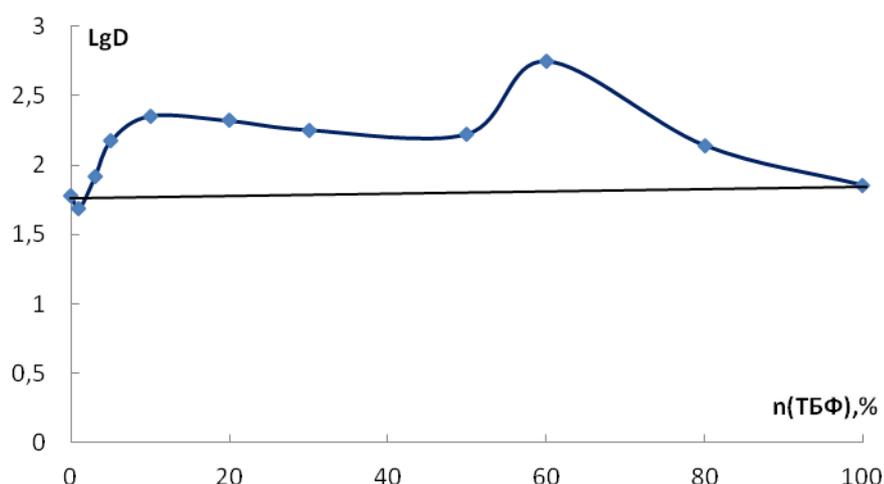


Рисунок 1 – Зависимость логарифма коэффициента распределения йода от состава экстрагента в системе $I_2 - H_2O - NaCl - ТБФ - \text{изооктан}$, $[Cl^-]=0$ моль/л

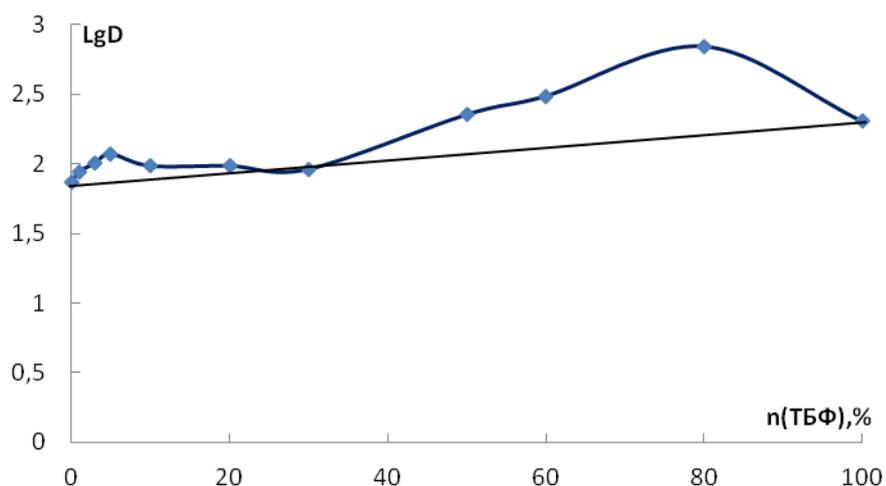


Рисунок 2 – Зависимость логарифма коэффициента распределения йода от состава экстрагента в системе $I_2 - H_2O - NaCl - TBF - \text{изооктан}$, $[Cl^-]=0,5 \text{ моль/л}$

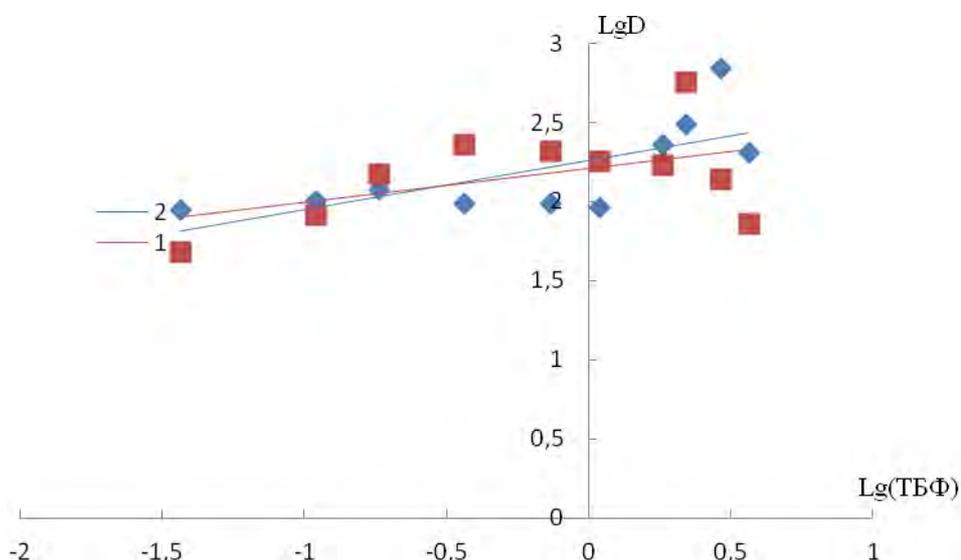


Рисунок 3.1.4. Определение сольватного числа при экстракции в системе $I_2-NaCl-H_2O - TBF - \text{изооктан}$ при различных $[Cl^-]$ моль/л: 1-0; 2-0,5.

Таким образом наибольший синергетный эффект наблюдается при соотношении разбавителей для бессолевого хлоридсодержащего раствора 60% ТБФ к 40% изооктана. Синергетный эффект в системе йод – изооктан – ТБФ – вода достигается за счет взаимодействия йода с ТБФ по смешанному механизму: сольватному и гидратно-сольватному. В том случае, когда экстрагируется элементный йод – то механизм взаимодействия сольватный, но увеличивается степень извлечения йода. Это свидетельствует о том, что помимо элементного йода в системе распределяются также и полигалогенидные ионы ICl_n , которые взаимодействуют с ТБФ по гидратно-сольватному механизму. В нашем случае гидратно-сольватный механизм возможен, так как экстракция идет из кислых растворов. Следовательно, возможно образование иона гидроксония и состав возможного гидратно-сольватного комплекса будет:



Список литературы

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. -Москва: Металлургия, 1975. – 504с.
2. Кузьмин, Н.М., Золотов, Ю.А. Концентрирование следов элементов / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. -Москва: Наука, 1988. - 268 с.
3. Золотов, Ю.А., Кузьмин, Н.М. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. - Москва: Химия, 1982. - 284 с.
4. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ / И.М. Коренман. -Москва: Химия, 1977. – 200с.
5. Даймонд Р.М., Так Д.Г. Экстракция неорганических соединений / Р.М. Даймонд, Д.Г. Так. -Москва: ГОС АТОМ ИЗДАТ, 1962 – 90с.