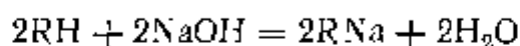


используемые для производства соды и для электролитического получения хлора и каустика, на некоторых предприятиях очищают от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на катионитах типа КБ-2 и на вофатите. Поглощение этих ионов ведут Na-катионитом, а регенерацию производят сначала 2%-ным раствором соляной кислоты до Н-катионита, а затем раствором NaOH, для чего используют слабощелочные производственные рассолы. Последовательно осуществляются реакции:



Эффективно осуществляется ионитное разделение близких по свойствам ионов, например лантанов. Поглощенные на Н-катионите КУ-2 они затем селективно извлекаются при взаимодействии с регенерирующими растворами кислот, имеющими разные значения pH, а также в результате образования в растворе комплексных анионов с разными константами нестойкости.

С помощью катионного (или анионного) обмена из отработанных промышленных растворов извлекают ценные цветные и редкие металлы (Cu, Ni, Co, Cr и др.). При извлечении элементов, находящихся в растворе в микроконцентрациях, последующая регенерирующая промывка ионита позволяет получать более концентрированные их растворы.

Ионитный способ может представить интерес и для извлечения иода из природных и буровых вод [115], в которых его содержание составляет обычно 30—40 мг/л. Вначале I^- окисляют хлором до I_2 , который затем извлекается из воды анионитами типа АВ-17 в галогенной форме, образующими с иодом комплексные ионы. Для регенерации ионита его обрабатывают раствором Na_2SO_3 , восстанавливающим иод до иодида, и затем извлекают I^- раствором NaCl. Содержание иода в полученном растворе достигает 30 г/л, т. е. приблизительно в 1000 раз больше, чем в исходной воде. При окислении I^- в концентрированном растворе элементарный иод выделяется в твердую фазу. В Японии ионитным способом извлекают иод из подземных вод в промышленных масштабах.

Глава 14

ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

14.1. МЕТОД ЭКСТРАКЦИИ

Одним из эффективных методов разделения веществ в неорганической технологии является экстракция компонентов из водных солевых систем органическими растворителями. Этот метод позволяет, например, извлекать рассеянные и редкие элементы, а также цветные и другие металлы из растворов, полученных в результате кислотного разложения природных руд; получать концентрированные кислоты из разбавленных растворов без их выпаривания; смещать реакции обменного разложения в сторону образования требуемых кислот и солей; осуществлять реакции, не идущие в водных системах; производить кристаллизацию солей из водных растворов, экстрагируя из них воду и др.

Экстракцией органическими растворителями можно извлекать из водной фазы множество неорганических соединений. К ним относятся: недиссоциированные молекулы веществ с ковалентной связью;

частично ионизированные соединения, переходящие в органическую фазу в молекулярной форме; координационно несольватированные соли, которые могут существовать в органической фазе в частично ионизированном виде; минеральные кислоты, экстрагируемые полярными органическими растворителями (простыми и сложными эфирами, кетонами, спиртами, аминами); соединения, переходящие в органическую фазу в виде комплексов, например комплексных металлокислот или координационно-сольватированных солей, содержащих во внутренней сфере молекулы органического растворителя и т. д. [78, 80, 144, 185].

Переход неорганических веществ из водной фазы в органическую (*экстракция*) и из органической в водную (*реэкстракция*) — это процессы гетерогенные, поскольку, как это бывает в большинстве случаев, вода и органические растворители не смешиваются друг с другом, хотя в ограниченных пределах взаимно растворимы. Переход массы происходит через границу раздела фаз и подчиняется общим закономерностям массопередачи, т. е. зависит от гидродинамических условий, управляется законами диффузии и т. д. Чаще всего одна из фаз *сплошная*, а другая — *дисперсная*, распределенная в сплошной в виде капель. Межфазная поверхность здесь не постоянная, зависит от способа диспергирования, размера капель, скоростей и направления движения жидкостей и др. Кинетика экстракции неорганических веществ органическими растворителями рассмотрена в работах [79, 144, 189, 201].

Массообмен между водной и органической фазами зависит также от химических свойств веществ — он сопровождается разрушением химических связей экстрагируемого вещества с водой и возникновением их в органической фазе. Подавляющее большинство неорганических веществ в водном растворе полностью или частично диссоциированы, а их ионы и молекулы гидратированы. В органической же фазе они находятся в недиссоциированной форме (за исключением случаев, когда используется экстрагент с достаточно большой диэлектрической проницаемостью), но могут образовывать более или менее прочные соединения с органическими растворителями. Химические взаимодействия в экстракционной системе протекают как внутри фаз, так и на границах их раздела. Механизм экстракции зависит от свойств веществ, от их растворимости в водной и органической фазах, от состава последних, от коэффициентов диффузии и др. В большинстве случаев органический растворитель диффундирует в водную фазу (растворяется в ней), взаимодействует с экстрагируемым компонентом и образующееся соединение диффундирует в органическую фазу. Сравнительно более редки процессы, когда экстрагируемый компонент просто диффундирует из водной фазы в органическую, не взаимодействуя с экстрагентом или взаимодействуя с ним в органической фазе, а также на границе раздела фаз. Но возможны случаи совмещенного механизма, когда химическое взаимодействие идет одновременно и внутри жидких фаз, и на границах их раздела. Возможны также случаи взаимодействия экстрагируемого вещества с экстрагентом с образованием веществ, не-

растворимых ни в водной, ни в органической фазе, т. е. выделяющихся в осадок.

Процессы экстракции направлены в сторону химического равновесия между водной и органической фазами, поэтому они в принципе обратимы и, как всякие обратимые реакции, могут сдвигаться в желаемом направлении теми или иными средствами. Скорость экстракции может лимитироваться или скоростью химической реакции, или диффузией, или зависеть от скоростей обоих этих процессов.

Экстрагируемый компонент может образовывать с органическим экстрагентом одновременно несколько соединений разного состава, находящихся между собой в равновесии, определяемом температурой, концентрациями и другими факторами.

Температура, концентрации экстрагируемого вещества и других компонентов в водной фазе и экстрагента в органической фазе (т. е. соотношение между *экстрагентом* и *разбавителем*, например, керосином, бензолом и др.) влияют на скорость процесса. Иногда сильное влияние оказывают незначительные примеси, особенно поверхностно-активных веществ. Последние участвуют в формировании межфазной поверхности, определяют ее свойства, от них зависят значения диффузионных сопротивлений у границы раздела фаз, т. е. коэффициенты скорости процессов, и др.

В органическую фазу могут одновременно экстрагироваться два (и более) компонента. Экстракция может быть *селективной*, если скорости перехода веществ из одной фазы в другую значительно различаются, что обусловлено их разными химическими свойствами. В частности, это может происходить, когда межфазовый переход одного из компонентов лимитируется химическим взаимодействием, а другого — диффузией. Таким образом, экстракцией можно разделять смеси веществ на компоненты, отличающиеся химическими свойствами. Различия в физических свойствах имеют меньшее значение. Изменяя факторы, влияющие на химические свойства, можно увеличить скорость извлечения одного из компонентов и уменьшить скорость извлечения других и, таким образом, повысить селективность разделения веществ.

Раствор извлеченного компонента i в экстрагенте называют *экстрактом*, а раствор, из которого он был извлечен, — *рафинатом* (последний термин применительно к водной фазе употребляется редко). Отношение концентраций компонента i в соравновесных фазах (т. е. при равенстве химических потенциалов) характеризует *коэффициент распределения* α_i :

$$\alpha_i = x_{i2}/x_{i1}$$

Здесь x_{i2} и x_{i1} — концентрации i в экстракте и в рафинате.

Для практических целей обычно пользуются значением *аналитического коэффициента распределения* D , которым называют отношение определяемой анализом общей концентрации извлекаемого вещества (в виде всех его соединений) в органической фазе к общей аналитической его концентрации в водной фазе при равновесии.

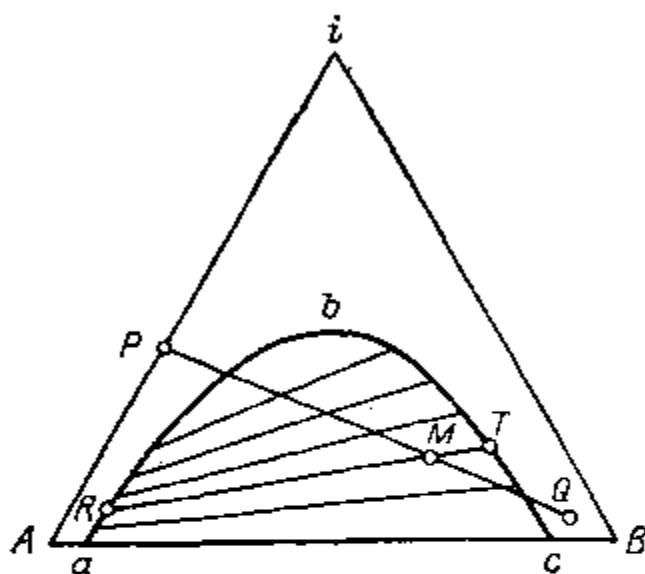
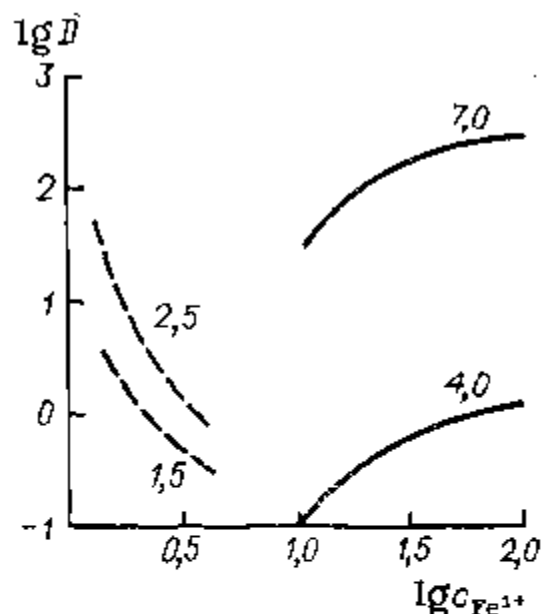


Рис. 14.1. Логарифмическая зависимость D от концентрации железа ($c_{Fe^{3+}}$, г/л) при экстракции его из солянокислых растворов диизопропиловым эфиром (сплошные линии) и трибутилфосфатом (пунктирные линии).

Числа на кривых — концентрации HCl , моль/л.

Рис. 14.2. Диаграмма растворимости в тройной системе с двумя ограниченно растворимыми друг в друге жидкостями.

Степень извлечения компонента R вычисляют по формуле:

$$R = 100D/(D + V_1/V_2)$$

Здесь V_1 и V_2 — объемы равновесных водной и органической фаз.

Коэффициенты распределения находят экспериментальным путем. Для достижения большей полноты экстракции можно изменять значение коэффициента распределения, изменяя температуру системы или вводя в нее добавку, уменьшающую растворимость извлекаемого компонента в водной фазе или увеличивающую его растворимость в органической фазе, или ту и другую. При этом могут изменяться коэффициенты активности соединений в органической и водной фазах или относительные количества находящихся в них комплексов, в том числе и экстрагируемого компонента.

Коэффициент распределения D для каждой данной системы при постоянной температуре может изменяться в зависимости от концентрации извлекаемого компонента (и других компонентов раствора), а также оставаться практически неизменным в некоторых пределах концентраций.

Например, при экстракции свинца из соляной кислоты раствором хлорида тетрагексиламмония в дихлорэтано при уменьшении концентрации свинца от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $2,9 \cdot 10^{-5}$ мг/л значение D снижается с 55 до $3 \cdot 10^{-3}$. При извлечении селена октиловым спиртом из раствора соляной кислоты концентрации 8 моль/л, наоборот, с уменьшением концентрации Se от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л D возрастает от 1 до 10.

При экстракции из солянокислых растворов Fe^{3+} диизопропиловым эфиром или трибутилфосфатом с ростом концентрации HCl D возрастает. Но с повышением концентрации железа в водном растворе в первом случае D увеличивается, а во втором — уменьшается (рис. 14.1). Это связано с ассоциацией молекул $HFeCl_4$ в одном случае и диссоциацией — в другом.

При экстракции одновременно двух компонентов i и n их разделение характеризуется коэффициентом селективности (фактором

разделения) β_{in} , равным отношению коэффициентов распределения α_i и α_n (при $\alpha_i > \alpha_n$):

$$\beta_{in} = \alpha_i / \alpha_n$$

Часто селективность выражают логарифмом отношения коэффициентов распределения:

$$\ln(\alpha_i / \alpha_n) = \ln \alpha_i - \ln \alpha_n$$

Селективность разделения тем больше, чем больше разница в коэффициентах активности извлекаемых компонентов в соравновесных фазах.

На рис. 14.2 приведена фазовая диаграмма для трехкомпонентной системы из двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей — воды А и органического растворителя В, между которыми распределен компонент i . Ниже кривой abc — область гетерогенных систем, в которой они расслаиваются на водную и органическую фазы. Пусть точка P — состав исходного водного раствора компонента i , а точка Q — состав исходного органического экстрагента, регенерированного после экстракции и потому содержащего небольшие количества воды и компонента i . При смешении этих жидкостей в отношении $QM : PM$ точка всей системы будет находиться в M , т. е. внутри гетерогенной области. Поэтому смесь M разделится на органическую T и водную R фазы, точки состава которых лежат на концах конноды TR , соединяющей соравновесные фазы (в системах такого вида конноды строятся по экспериментальным данным). Как видно из положения этих точек, в результате экстракции концентрация компонента i в водной фазе уменьшилась, а в органической — увеличилась.

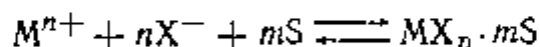
В промышленных условиях экстракцию обычно осуществляют не путем однократного контакта водной и органической фаз, а их противоточным взаимодействием, например при подъеме (всплывании) или опускании диспергированной фазы (капель) во встречном потоке сплошной фазы. Затем из экстракта извлекают целевой компонент, и регенерированный экстрагент возвращают в процесс.

Наиболее интенсивно работают центробежные экстракторы, в которых время контакта фаз измеряется десятками секунд. При малом объеме камеры смешения они имеют большую производительность. Например, при объеме камеры 110 л производительность достигает 25 м³/ч [201].

Для регенерации экстрагента необходимо, чтобы химические связи между ним и извлеченным неорганическим веществом не были слишком прочными. Это обеспечивается применением таких экстрагентов, как фосфорорганические соединения или амины. Однако иногда приходится использовать экстрагенты, дающие более прочные связи, например при извлечении элементов из растворов комплексообразователей. Реэкстракцию в этих случаях нужно проводить с помощью более сильных комплексообразователей. Методы регенерации экстрагентов (кристаллизация, дистилляция и другие) выбирают в соответствии со свойствами растворенного вещества. Расчет противоточной и многоступенчатой экстракции и ее аппаратное оформление приведены в монографиях [33, 97, 105, 144].

Качествами *экстрагентов* [78, 80, 144, 185, 189] обладает множество органических веществ с нейтральными, кислыми и основными свойствами, а также образующих внутрикомплексные соединения. Для нейтральных экстрагентов характерны донорно-акцепторные связи. К их числу относят спирты, простые и сложные эфиры, кетоны и др. Наиболее сильными экстрагентами этой группы, получившими распространение в заводской практике, являются алкилфосфаты, сложные эфиры фосфорорганических кислот, например трибутиловый эфир фосфорной кислоты — трибутилфосфат (ТБФ) — $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{O}]_3\text{PO}$.

Эти экстрагенты образуют координационные соединения с извлекаемыми компонентами. Реакцию их взаимодействия можно изобразить так:



Здесь М и X — извлекаемые катион и анион; S — молекула экстрагента; m — сольватное число, значение которого различно для разных элементов (например, для большинства редкоземельных элементов $m = 3$).

Экстракционная способность фосфорорганических соединений тем выше, чем меньше в их составе эфирных групп и больше углеводородных радикалов. Чем больше электронная плотность у атома кислорода в молекуле экстрагента, тем сильнее он действует.

Свойствами нейтральных экстрагентов обладают и органические вещества, содержащие серу, например диалкилсульфиды R_2S , диалкилсульфоксиды R_2SO (здесь R — органический радикал).

В качестве кислых экстрагентов чаще всего применяют фосфорорганические и карбоновые кислоты. Они работают подобно катионитам, обеспечивая ионообменную реакцию, в результате которой в органическую фазу переходит соль металла. К числу используемых в качестве экстрагентов органических оснований относят первичные, вторичные и третичные амины (RNH_2 , R_2NH , R_3N), а также аммониевые основания (R_4NOH). Взаимодействие аминов с извлекаемыми компонентами можно рассматривать и как реакцию анионного обмена, и как простое присоединение. Например, при экстракции из водного раствора неорганической кислоты HX триоктиламином (TOA) — $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ — образуются $\text{TOA} \cdot \text{HX}$ и $\text{TOA} \cdot 2\text{HX}$.

14.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЛЕЙ И КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Для извлечения редких и цветных металлов и для селективного их разделения природные руды обычно разлагают азотной кислотой и ведут экстракцию чаще всего эфирами ортофосфорной кислоты, например ТБФ, его растворами в керосине. Селективное извлечение достигается использованием растворов ТБФ разных концентраций. Коэффициенты распределения элементов между органической и водной фазами зависят, в частности, и от кислотности водного раствора, концентрации нитрат-иона, солевого состава водного раствора.

Растворенные в ТБФ нитраты металлов находятся в нем в неионизированном виде и не содержат гидратной воды. Они сольватированы, т. е. образуют с ТБФ соединения $\text{M}(\text{NO}_3)_n \cdot m\text{ТБФ}$, например