

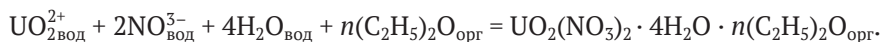
## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

Экстракционные методы находят широкое применение в технологии разделения близких по свойствам элементов, для очистки соединений от примесей и для концентрирования. Экстракция допускает простую организацию многократного процесса, что позволяет использовать даже небольшие различия в химических свойствах элементов для их успешного разделения. Широкий набор известных в настоящее время экстрагентов дает возможность извлекать в органическую фазу практически любые элементы при подборе соответствующего состава водной фазы. При экстракции можно использовать руды с низким содержанием целевых металлов, а также комплексно извлекать все ценные компоненты из раствора. Применение экстракции позволяет осуществить непрерывный высокопроизводительный технологический процесс, легко поддающийся контролю и автоматизации.

В классическом понимании процесса экстрагенты принято разделять на нейтральные, кислые и основные.

*Нейтральные экстрагенты* — это органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей (донорно-акцепторного типа) с ионом извлекаемого металла. Неорганический анион при этом также переходит в органическую фазу, т. е. извлекается нейтральная молекула. К этому классу экстрагентов относятся органические соединения с активными атомами, обладающими электронно-донорной способностью. Наибольшее распространение получили органические кислородсодержащие соединения, в которых атом кислорода связан с атомом углерода или фосфора: простые и сложные эфиры, кетоны, спирты и особенно нейтральные фосфорорганические соединения. Экстракция происходит в результате образования сольватов. Нейтральные экстрагенты должны обладать высокой сольватирующей способностью по отношению к соединениям металлов.

При извлечении металлов спиртами, эфирами и кетонами координационная связь донорного атома (кислорода) функциональной группы экстрагента с ионом металла осуществляется через молекулу воды из гидратной оболочки металла, которая не вытесняется экстрагентом (гидратосольватный механизм). При этом происходит заметная соэкстракция воды. Например, экстракция уранилнитрата диэтиловым эфиром протекает по уравнению:



В химической технологии редких металлов используются соединения с карбонильной группой  $=\text{C}=\text{O}$ , например, метилизобутилкетон (МИБК), циклогексанон (ЦГН). Высокая экстракционная способность ЦГН связана с особым строением его молекулы в форме «кресла», что обеспечивает минимальное угловое и конформационное напряжение молекулы. МИБК, как и спирты, используемые в ряде случаев (октанол), обладают несколько меньшей экстракционной способностью, что обусловлено, по-видимому, стерическими препятствиями.

Фосфорорганические соединения, характеризующиеся большей полярностью кислородного атома, вытесняют воду из гидратной оболочки иона, при этом осуществляется непосредственная координационная связь кислорода функциональной группы с ионом металла (сольватный механизм).

Экстрагентами являются фосфорорганические соединения общего вида: фосфаты  $(\text{RO})_3\text{PO}$ , фосфонаты  $(\text{RO})_2\text{R}'\text{PO}$ , фосфинаты  $(\text{RO})(\text{R}')_2\text{PO}$  и фосфиноксиды  $(\text{R}')_3\text{PO}$ .

В ряду фосфорорганических соединений экстракционная способность изменяется в последовательности: фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид. Из фосфорорганических экстрагентов наиболее широко известен три-*n*-бутилфосфат  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$  (ТБФ), применяются также диизоамилметилфосфонат (ДАМФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО), трибутилфосфиноксид (ТБФО). В технологии также используется алкилфосфиноксид с названием ФОР: фосфиноксид разнорадикальный — изоамилдиалкил $(\text{C}_7\text{--}\text{C}_9)$ фосфиноксид.

Большое преимущество нейтральных фосфорорганических экстрагентов — низкая растворимость в водной фазе. Наименее растворимы в воде фосфаты, затем фосфонаты, фосфинаты и более всего — фосфиноксиды, причем растворимость уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала.

Экстракция металлов нейтральными фосфорорганическими экстрагентами лучше всего происходит из азотнокислых растворов. Например, при экстракции РЗЭ происходит реакция:



При высокой концентрации азотной кислоты возможно взаимодействие нитрата металла с сольватом азотной кислоты с образованием соединений вида  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{HNO}_3 \cdot z\text{ТБФ}$ , что характерно, например, для экстракции циркония (гафния): из кислых растворов экстрагируется соединение  $2\text{ТБФ} \cdot \text{HZr}(\text{Hf})(\text{NO}_3)_5$ .

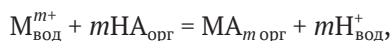
Количество молекул экстрагента, образующих координационную связь непосредственно с ионом металла, называется сольватным числом. При экстракции по сольватному механизму сольватное число в большой степени зависит от координационного числа иона экстрагируемого металла. При экстракции по гидратосольватному механизму количество молекул экстрагента, соединенных с металлом через воду, является неопределенным.

К нейтральными экстрагентам также относятся сульфоксиды. Из соединений с сульфоксидной группой =S=O наибольший интерес для промышленного применения представляют нефтяные сульфоксиды (НСО), которые получают окислением сульфидов нефти, ввиду их высокой экстракционной способности, сравнительно низкой перспективной стоимости и наличия широкой сырьевой базы (табл. 11).

Таблица 11. Некоторые нейтральные экстрагенты, используемые в технологии редких металлов

Экстрагент, его сокращенное название и формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$t_{кип}$ , °C	$t_{всп}$ , °C	Динамическая вязкость, мПа·с (20° C)	Поверхность натяжения, мН/м	Растворимость в воде, об. %
Метилизобутилкетон (гексон), МИБК (CH <sub>3</sub> )(iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )CO	100	0,804	116	15,6	0,585	23,64	1,7
Циклогексанон, ЦГН (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO	98	0,948	155	47	2,6	35,12	5,7
Трибутилфосфат, ТБФ (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO	266	0,975 (25° C)	135 (5 мм Hg)	146	3,8	26,7	0,6
Триизоамилфосфат, ТИАФ (iC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>3</sub> PO	308	0,952	—	> 100	3,9	—	0,004
Диизоамилметилфосфонат, ДАМФ (CH <sub>3</sub> )(iC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O) <sub>2</sub> PO	236	0,953	130 (7 мм Hg)	—	4,5	—	2,9
Триоктилфосфин-оксид, ТОФО (CYANEX 921), (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> PO	386	Тв.	$t_{пл} = 50-55$	—	—	—	0,08
Фосфиноксид разнорадикальный, ФОР, осн. комп. (iC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )PO	~344	0,860–0,890	145–195 (0,03 мм Hg)	> 134	55–80	—	0,2–0,3

К *кислым экстрагентам* относятся некоторые органические кислоты, обменивающие протон на катион металла с образованием в органической фазе нейтрального металлоорганического соединения. Это слабые, малорастворимые в воде кислоты: карбоновые, нафтеновые, фосфорорганические. Экстракция металлов происходит в результате катионного обмена, поэтому кислые органические экстрагенты иногда называют жидкими катионо-обменниками:



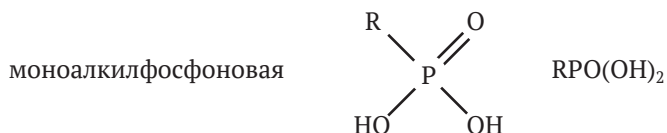
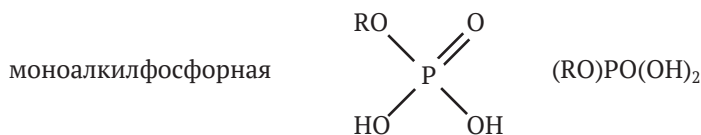
где  $M^{m+}$  — катион металла с зарядом  $m$ ; A — анион органической кислоты.

Ионы водорода, освобождающиеся при экстракции, переходят в водную фазу, повышая ее кислотность.

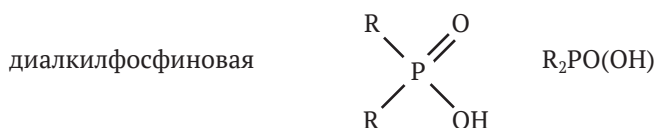
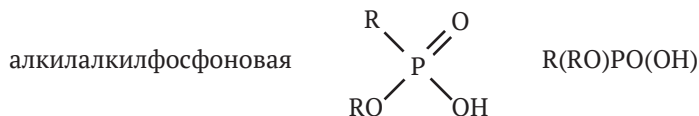
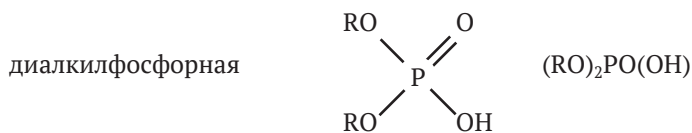
Карбоновые, как и нафтеновые кислоты, имеют в своей структуре группу  $-\text{COOH}$ . Практический интерес представляют жирные кислоты, характеризующиеся высокой устойчивостью, низкими растворимостью и стоимостью. В качестве экстрагентов используются СЖК — кислоты фракции  $\text{C}_7-\text{C}_9$  и высшие изокарбоновые кислоты (ВИК). Эти экстрагенты являются слабыми кислотами, поэтому способны к ионообмену только при большом значении рН. Основная область применения карбоновых кислот — коллективное извлечение металлов из нейтрализованных растворов. Существенный недостаток применения карбоновых кислот — необходимость нейтрализации водных растворов перед экстракцией, что приводит к расходу реагентов, образованию большого количества солей, находящих ограниченное применение.

В отличие от карбоновых кислот фосфорорганические — более сильные кислоты и могут извлекать металлы в значительном интервале концентраций минеральных кислот. Поэтому наиболее широкое распространение в технологии редких металлов получили кислые фосфорорганические экстрагенты. Фосфорорганические кислоты могут быть:

— двухосновными общего вида

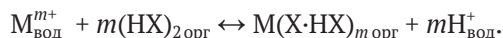


— и одноосновными

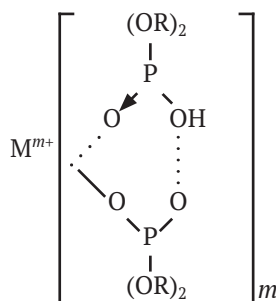


В органическом растворе фосфорорганические кислоты ассоциированы посредством водородных связей. Моноосновные кислоты образуют димеры, а двухосновные — полимеры различного состава.

При взаимодействии димера моноосновной кислоты с экстрагируемым ионом металла в реакцию ионного обмена вступает одна молекула димера, второй ион водорода в димере остается незамещенным. Общее число молекул экстрагента в комплексе определяется зарядом иона:



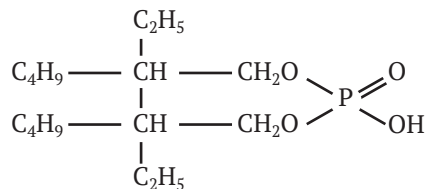
При этом образуется структура вида



Металл сольватируется дополнительно молекулами экстрагента до заполнения координационного числа экстрагируемого иона. В зависимости от состава водной фазы в органическую фазу экстрагируются комплексы либо только с органическими анионами, либо смешанные — с неорганическими и органическими. При очень большой «загрузке» органической фазы металлом возможно замещение и второго протона димера, однако при этом резко изменяются физические свойства органической фазы, что препятствует быстрому разделению фаз.

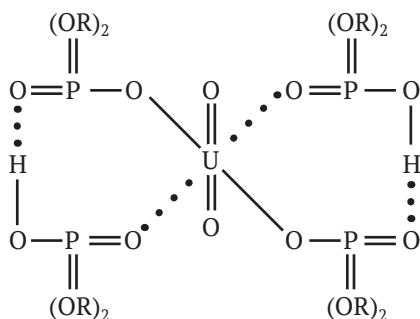
При высокой кислотности водного раствора, когда диссоциация органической кислоты подавлена, экстракция происходит по сольватному механизму с образованием координационной связи между атомом металла и полярным кислородным атомом экстрагента.

Один из наиболее известных экстрагентов этого класса — ди-2-этилгексил-фосфорная кислота (Д2ЭГФК):



При экстракции происходит замещение протона ионом металла, а свободные P=O-группы молекул диалкилфосфата, входящих в состав димера,

образуют дополнительную координационную связь с ионом экстрагируемого металла, например, с уранил-ионом:



Д2ЭГФК — сильный экстрагент, что в значительной степени затрудняет реэкстракцию извлекаемых соединений. При экстракции в Д2ЭГФК экстрагируемость элементов улучшается с увеличением заряда иона, а внутри каждой группы ухудшается с увеличением ионного радиуса.

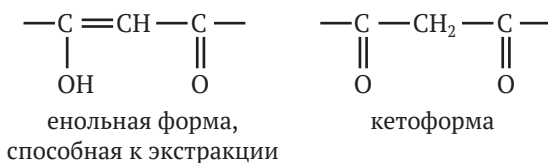
К классу кислых экстрагентов относятся также *хелатирующие* реагенты (дикетоны в енольной форме, моно- и диоксимы и др.), которые являются полидентатными, обычно бидентатными, и содержат помимо кислотной другие функциональные группы, способные образовывать дополнительную координационную связь с катионом металла с образованием хелата (внутрикомплексного соединения), что приводит к упрочнению комплекса и повышению селективности извлечения.

Хелатирующие агенты действуют как слабые кислоты. Обычно  $\text{MX}_m$  — устойчивое мономерное соединение, которое можно выделить в твердом виде, практически нерастворимое в воде и хорошо растворимое в органических растворителях. При взаимодействии иона экстрагируемого металла с хелатирующим агентом кислотный остаток экстрагента нейтрализует заряд иона металла, а оставшиеся свободными координационные места заполняются или теми же молекулами экстрагента с образованием хелата, или молекулами воды (если еще остаются свободные координационные места).

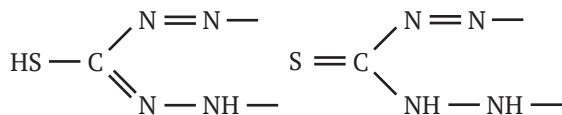
При низкой концентрации хелата органические растворы близки к идеальным, и такие системы хорошо подчиняются закону действующих масс.

Примеры наиболее типичных хелатирующих экстрагентов:

$\beta$ -дикетоны:



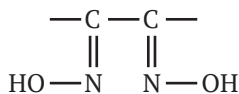
ДИТИЗОН:



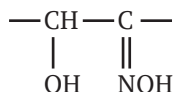
енольная форма

кетформа

ДИОКСИМЫ:



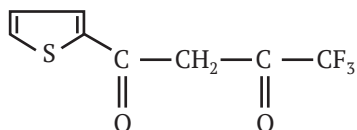
ОКСИОКСИМЫ:



Экстрагенты группы оксимов используются в технологии цветных металлов, прежде всего меди. Они отличаются высокой экстракционной способностью.

В реакции с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  участвуют две молекулы экстрагента. Ион  $\text{Cu}^{2+}$  вытесняет протоны из OH-групп, связанных с атомом углерода, двух молекул оксиоксиима и дополнительно образует координационные связи с двумя атомами азота. При этом два протона групп  $=\text{N}-\text{OH}$  образуют водородные связи с кислородными атомами образовавшейся группировки  $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ . В результате ион меди оказывается в структуре одновременно четырех устойчивых пятизвенных циклов, что объясняет высокую экстрагируемость.

В аналитической химии широко применяемым для экстракции металлов соединением является дикетон-теноилтрифторацетон (ТТА):



ТТА удобен тем, что его легко получить в чистом виде; высокая кислотность енольной формы позволяет работать с довольно кислыми растворами.

Физические свойства кислых экстрагентов, широко используемых в технологии редких металлов, — каприловой кислоты и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, приведены в таблице 12.

*Основные экстрагенты* — это органические основания, для которых растворимость экстрагируемых соединений в неполярных растворителях обусловлена образованием солей с органическим катионом, поэтому металлы могут экстрагироваться, если они образуют комплексные анионы. К этой группе экстрагентов относятся, прежде всего, органические амины и четвертичные аммониевые основания.

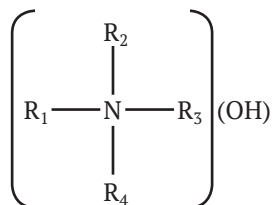
Таблица 12. Физические свойства каприловой и ди-2-этилгексилфосфорной кислот

Экстрагент, его сокращенное название и формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{кип.}}$ , °C	Динамическая вязкость, мПа·с (20 °C)	Растворимость в воде, об. %
Каприловая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	144	0,908	240	5,82	0,079
Ди-2-этилгексилфосфорная кислота, Д2ЭГФК $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2\text{POOH}$	322	0,975	—	4,22	0,012

Экстракционная способность основных экстрагентов увеличивается в ряду: первичные < вторичные < третичные < четвертичные:



Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) и их соли:



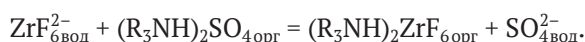
Из экстрагентов этого класса большое значение имеют длинноцепочечные амины. Амины реагируют с кислотами с образованием соли амина, и экстрагентом является соль амина. Возможны два описания механизма экстракции солями аминов: реакцию экстракции можно представить как ионообмен или как реакцию присоединения. При ионообмене соль амина обменивает свой анион на анион, содержащий металл из водной фазы. Реакция аналогична реакциям с анионообменными смолами. Ее можно записать в виде:





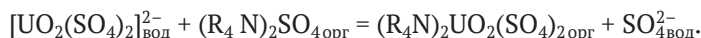
Образовавшееся соединение может дополнительно сольватироваться солью органического основания. Соли аминов, как и фосфорорганические соединения, можно рассматривать как экстрагенты *электронодонорного* типа. В солях аминов и четвертичных аммониевых оснований роль нуклеофильного (электронодонорного) центра играет анион, входящий в состав этих солей. Способность соли металла экстрагироваться одноименной солью амина определяется способностью основного аниона-лиганда системы образовывать недиссоциированные комплексы типа  $MA_m$  с катионом извлекаемого металла и, кроме того, способностью этого аниона, входящего в состав соли амина, образовывать координационную связь с атомом металла, увеличивая число присоединенных к металлу анионов-лигандов до возникновения в экстрагирующемся соединении структуры комплексного аниона  $[MA_{m+n}]^{n-}$ . В соли амина вида  $R'R''R'''NHA$  нуклеофильность аниона  $A^-$  зависит, с одной стороны, от влияния заместителей, присоединенных к атому азота, а с другой — от природы самого аниона  $A^-$ , определяемой тем, какая кислота присутствует в водной фазе, равновесной с амином.

Экстракция металлов происходит в том случае, когда водная фаза содержит ионы водорода в достаточном количестве для превращения амина в замещенную соль аммония, так как экстрагентом является только соль амина, способная к обмену аниона, как при экстракции фторидного комплекса циркония сульфатом триалкиламина:

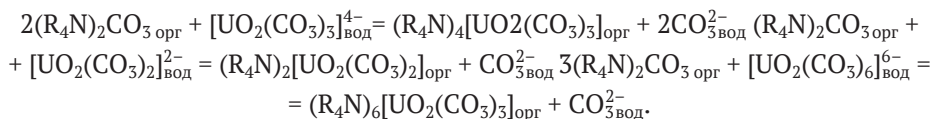


При низких концентрациях  $H_2SO_4$  образуется сульфат амина, при более высоких — бисульфат.

Экстракция по механизму анионообмена характерна для четвертичных аммониевых оснований, например, извлечение урана из сернокислых сред:



При экстракции урана из карбонатных растворов при  $pH = 6,0-7,0$  наблюдается экстракция трех карбонатных комплексов уранила. Соответствующие реакции могут быть записаны следующим образом:



Взаимодействие иона металла с солью амина или ЧАО может происходить и по механизму присоединения, если в водной фазе условия таковы, что металл не образует анионов, но в принципе образование анионов для него возможно.

Например, взаимодействие соли амина с сульфатом урана при низкой концентрации серной кислоты может происходить и таким образом:



Следует упомянуть, что при экстракции металлов, способных в растворах образовывать связь с атомом азота, прежде всего металлов платиновой группы, происходит взаимодействие по реакции внедрения, когда экстрагентом является сам амин, а не его соль.

В технологии редких элементов из аминов чаще всего используются три-*n*-октиламин (ТОА) —  $(C_8H_{17})_3N$  и триалкиламин (ТАА) с радикалом  $C_7-C_9$ ; из четвертичных аммониевых оснований — триалкилметиламмоний нитрат (хлорид, сульфат) с коммерческим названием ТАМАН, ТАМАХ, ТАМАС и триалкилбензиламмоний нитрат (хлорид, сульфат) с коммерческим названием ТАБАН. Близкие зарубежные аналоги — третичные амины Adogen 364 и Alamine 336 с радикалами  $C_8-C_{10}$  и четвертичное аммониевое основание Aliquate 336 с метильным радикалом и тремя радикалами  $C_8-C_{10}$ .

В органической фазе возможна ассоциация солей алкиламинов в результате образования водородных связей и дипольного взаимодействия. Полимеризация солей аминов зависит от их концентрации, свойств разбавителя, длины алкильных цепей амина, температуры, а также природы соли: бисульфат и перхлорат ассоциированы в большей степени, чем нитрат и хлорид. Бисульфат триоктиламина агрегирован больше, чем сульфат. Соли три-*n*-октиламина в бензоле в большом интервале концентраций димеризованы.

В органических растворителях соли ЧАО ассоциированы в агрегаты и сольватированы молекулами растворителя. При введении в такие растворы воды наряду с ассоциацией протекает процесс гидратации. При этом возможно как образование более крупных гидратированных ассоциатов за счет водородных связей между молекулами воды, так и разрушение агрегатов под действием воды. Для всех солей метилтриоктиламмония, независимо от анионной формы, с увеличением содержания воды в органическом растворе наблюдается снижение степени ассоциации (табл. 13).

Таблица 13. Степень ассоциации солей МТОА в безводных ( $a_w = 0$ ) и насыщенных водой ( $a_w = 1$ ) бензольных растворах при 6°С

$a_w$	Сульфат	Бисульфат	Нитрат	Хлорид	Бромид	Йодид
0	1,85	3,42	3,52	3,24	2,05	2,55
1	1,39	2,26	1,86*	3,00	1,52*	1,75*

\*  $a_w = 0,92$ .

Полное разрушение ассоциатов не происходит даже при активности воды, равной 1. Значение средней степени ассоциации изменяется в пределах от 4 до 1,5. Предполагается, что гидраты солей ЧАО имеют, по крайней мере, две гидратные оболочки, молекулы воды в которых связаны с катионом и анионом неравнозначно: наиболее сильно связаны с четвертичной солью молекулы воды, ближе расположенные к атому азота. Вторая гидратная оболочка практически

представляет собой гидратную оболочку аниона. Вода, составляющая как бы третью гидратную оболочку, также может переходить в органические растворители, приводя к образованию молекулярных структур при высоком содержании воды в фазе. В таблице 14 приведены экстрагенты основного характера — триалкиламини и соли ЧАО, используемые в технологии редких металлов.

Таблица 14. Некоторые основные экстрагенты, используемые в технологии редких металлов

Экстрагент, его сокращенное название и формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$t_{кип}$ , °С	$t_{всп}$ , °С	Динамическая вязкость, мПа·с (20 °С)	Растворимость в воде, об. %
Три-н-октиламин, ТОА (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N	353	0,805	145 (0,03 мм Hg)	154–156	6,02	1,00
Три-н-дециламин, ТДА (C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub> N	437	0,815	200–245 (4 мм Hg)	–	–	0,01
Три-н-додециламин (трилауриламин), ТЛА (C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>3</sub> N	521	0,819	200–264 (1 мм Hg)	–	–	–
Триалкиламин, алкил C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub> , ТАА	~353	~0,785	160–180 (93 мм Hg)	120–130	–	–
Триалкилаллиламмоний нитрат, АлАН-1 (C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> –CH=CH <sub>2</sub> )NO <sub>3</sub>	~456	–	–	–	–	–
Триалкилбензил-аммонийнитрат, ТАБАН (C <sub>7</sub> –C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )NO <sub>3</sub>	~507	–	–	–	–	–
Трикаприлметиламмоний хлорид, Aliquate-336 (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )N–Cl	~445	–	–	–	–	–

### Влияние строения экстрагента на экстракционную способность

Для прогнозирования экстракционной способности (ЭС) широко применяются корреляции константы экстракции с различными характеристиками строения экстрагентов, связанными с их реакционной способностью. Для построения корреляции обычно используются:

- 1) характеристики структурных групп, например, электроотрицательности групп заместителей, реакционные константы этих групп — Тафта ( $\sigma^*$ ), Кабачника ( $\sigma^P$ ) — в предположении, что влияние групп аддитивно;

- 2) характеристики изолированной молекулы экстрагента в целом — электронная плотность (заряд) на функциональном атоме, потенциал ионизации, энергия остовных 1s-уровней;
- 3) характеристики реакционной способности молекулы в целом — основность, экспериментально устанавливаемая по энергии тестовых реакций взаимодействия с простейшими акцепторами электронов.

При извлечении солей металлов нейтральными экстрагентами комплексы образуются по электронодонорно-акцепторному (ЭДА) механизму. При экстракции нейтральными органическими соединениями образование экстрагируемых соединений происходит с одной или несколькими молекулами экстрагента в результате возникновения координационной связи. Соответственно при фиксированном металле ЭС определяется электронодонорной способностью реакционного центра, характеризуемой основностью экстрагента. Зависимость ЭС нейтральных фосфорорганических соединений от строения была изучена систематически. В ряду фосфорорганических соединений экстракционная способность изменяется в последовательности: фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов реакционный центр (РЦ), группа РО- и состав комплексов остаются неизменными (например, дисольваты четырех- и шестивалентных актинидов, трисольваты трехвалентных актинидов и лантанидов), а экстракционная способность значительно возрастает. Предложена корреляция  $\ln K_{ex}$  уранилнитрата и азотной кислоты с суммами электроотрицательностей групп заместителей ( $\Sigma X$ ) в данном ряду радикалов ( $l = n_c$ ), значения  $X$  определены по спектральной шкале (табл. 15).

Таблица 15. Электроотрицательности групп заместителей

Группа	F	Cl	CCl <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub>	Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	R=Alk	RO	RO <sub>эфф</sub>	H
$X$	4,0	3,0	2,95	2,60	2,32	2,34	2,07	2,0	2,9	2,4	2,3
$\sigma^*$	—	—	2,65	1,05	—	0,6	0,0	-0,13	1,50	0,75	0,49

$$\ln K_{ex} = A - B\Sigma X - \rho\Sigma l,$$

где  $l$  — эффективная длина заместителя (при нормальном строении — длина углеводородной цепочки);  $A$ ,  $B$ ,  $\rho$  — константы реакционной серии.

Можно показать, что  $\rho K = A - B\Sigma X$ . При отсчете от стандартного соединения из соотношения для  $\ln K_{ex}$  можно вывести известное уравнение Гаммета-Тафта:

$$\ln K_{ex}/K_0 = -B\Sigma(X - X_0) - \rho\Sigma(l - l_0) = \rho^*\Sigma\sigma^* + \delta\Sigma E_S.$$

Здесь индекс 0 относится к характеристикам стандартного соединения;  $\rho^*$  и  $\delta$  — коэффициенты;  $E_S$  — константа стерических препятствий.

Действительно, было видно, что индукционные константы Тафта  $\sigma^*$  являются относительными электроотрицательностями<sup>1</sup>. Уменьшение ЭС с возрастанием электроотрицательности заместителей (и уменьшением основности) оказалось универсальной закономерностью для любых металлов и любых классов нейтральных соединений.

По мере возрастания основности нейтральных экстрагентов наряду с увеличением ЭС наблюдаются качественные изменения механизмов комплексообразования. Для минеральных кислот это последовательно гидратно-сольватный механизм — сольватный (с непосредственной координацией к реакционному центру, в данном случае — с образованием межмолекулярной Н-связи) — комплексообразование с переносом протона. Для солей металлов третьим является «аминный» или анионообменный механизм; в связи с этим отмечено, что при достаточно высокой основности нейтральных экстрагентов различие между ними и аминами стирается.

При экстракции органическими кислотами образование экстрагируемого соединения происходит в результате обмена протона экстрагента на экстрагируемый катион из водной фазы. Характер зависимости ЭС от строения определяется природой извлекаемого металла. При увеличении электроотрицательности заместителей возрастает сила кислоты и ЭС группы ОН, но уменьшается ЭС фосфорильного кислорода. Поэтому при экстракции металлов — жестких кислот Льюиса, образующих преимущественно ионные связи и слабо координируемых фосфорильным кислородом (актиниды и лантаниды III, щелочные и щелочно-земельные металлы), возрастание силы кислоты (например, в ряду алкилфосфиновые — фосфиновые — фосфорные кислоты) приводит к увеличению ЭС на несколько порядков. Для более «мягких» кислот (актиниды IV и VI), образующих ковалентные связи и потому эффективно координируемых группой РО, наблюдается обратная зависимость: в упомянутом ряду ЭС уменьшается.

### Дифункциональные фосфорорганические соединения

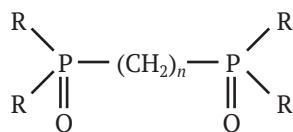
Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БДНФОС) являются более сильными экстрагентами, чем монодентатные. При экстракции БДНФОС коэффициенты распределения на 3–6 порядков выше, чем при экстракции монодентатными НФОС. Они перспективны, в частности, для глубокого извлечения актинидов из отходов радиохимических производств. Одновременно они представляют значительный интерес благодаря необычной зависимости ЭС от строения экстрагентов. Высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ (III) обладают БДНФОС — арилзамещенные диоксиды метилендифосфинов и оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО). БНФОС имеют в молекуле два центра координации с ионами

<sup>1</sup> Степанов С. И., Чекмарев А. М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004.

металлов, один из которых всегда группа P=O, а другим может быть или группа P=O (диоксиды дифосфинов, алкилендифосфонаты или –фосфинаты), или атом кислорода в карбамоильной группе (карбамоил-метил-фосфиноксиды, –фосфонаты и –фосфинаты). При замене карбамоильной группы сложноэфирной экстракционные свойства резко ухудшаются, поэтому эфиры фосфорилированных карбоновых кислот не нашли применения в переработке ОЯТ, хотя они более доступны и дешевле, чем другие БНФОС.

### Диоксиды дифосфинов

Предшественниками диоксидов алкилендифосфинов при изучении комплексообразующих свойств были достаточно легкодоступные тетраалкиловые эфиры алкилидендифосфоновых кислот. Результаты, полученные при экстракции этими соединениями тория, урана, прометия, церия и америция, свидетельствовали об их высокой экстракционной способности, что объяснялось возможностью хелатирования ионов металлов с образованием шести- и семичленных циклов. По сравнению с коэффициентами распределения при экстракции МНФОС эти показатели повышались в 10–100 раз. В ходе дальнейших исследований выяснилось, что еще более эффективными экстрагентами являются оксиды алкилендифосфинов:

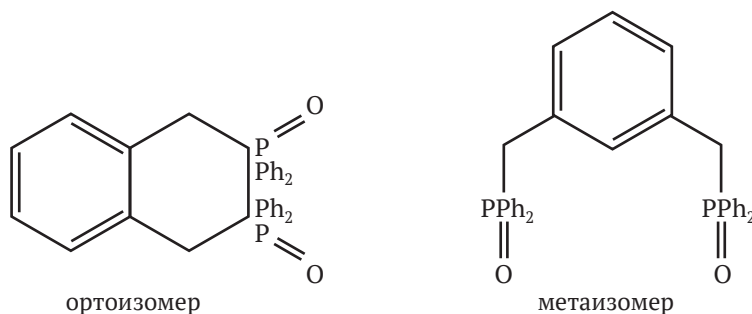


В 60-х гг. XX в. было проведено тщательное изучение влияния характера заместителей у атома фосфора, длины алкиленового линкера и других факторов на извлечение кислот и разнообразных ионов металлов из водных растворов. Наиболее подробно изучены производные с метиленовым линкером, так называемые оксиды метилендифосфинов. Интересной особенностью этих соединений, обеспечившей им хорошие перспективы практического использования, стал эффект «аномального арильного упрочения» (ААУ), обнаруженный впервые М. И. Кабачником и К. Б. Яцимирским в 1968 г. при исследовании комплексообразования диоксидов тетраалкил(арил) метилендифосфинов с галогенидами щелочных металлов в неводных средах. Сущность ААУ состоит в том, что экстрагирующая способность БНФОС, в отличие от МНФОС, при замене алкильных заместителей при фосфоре на более электроотрицательные арильные не только не снижается, а наоборот, существенно возрастает (в ряде случаев на несколько порядков). Изучению природы ААУ посвящено большое количество работ, в которых было установлено, что эффект ААУ быстро убывает при удлинении алкиленового линкера между фосфиноксидными группами и восстанавливается при введении винилиденного линкера вместо алкиленового; ААУ полностью

исчезает при замене фенилов у атомов фосфора на бензильные группы. Эффект ААУ наблюдается в разных средах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), но особенно ярко проявляется в хлорнокислой среде, что объясняется повышением сольватного числа вследствие понижения дентатности связи металл–анион. Эффект ААУ зависит также от природы экстрагируемого элемента, его концентрации в растворе, используемого разбавителя и многих других факторов.

В полной мере природа ААУ не выявлена. Предполагается, что имеет место сложное взаимодействие электронных и энтропийных факторов: упрочнение экстрагируемого циклического комплекса за счет частичного смещения электронной плотности от фенильных колец в цикл с формированием системы сопряженных связей в цикле; увеличение сольватного числа, которое сопровождается возрастанием константы распределения экстрагируемого комплекса; образование жесткой гидрофобной оболочки из фенильных колец; возможно и образование конформеров с благоприятным расположением групп  $\text{P}=\text{O}$  в пространстве, стабилизированных в ряде случаев стекинг-взаимодействием фенильных колец. Благодаря эффекту ААУ именно диоксиды алкилендифенилфосфинов оказались наиболее перспективными для извлечения трансплутониевых элементов (ТПЭ) и решения современных экологических проблем, поскольку они проявляют высокую экстрагирующую способность и, что очень важно, обеспечивают определенную селективность извлечения ТПЭ (из-за неодинаковой степени проявления эффекта ААУ при экстракции ионов различных металлов).

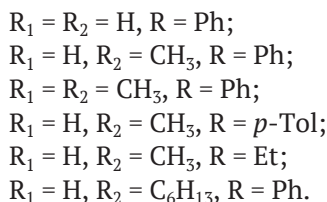
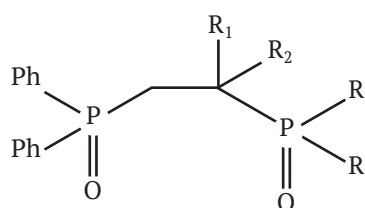
Невысокая внутрigrупповая избирательность и плохая растворимость в углеводородных разбавителях наряду с высокой ценой — главные недостатки диоксидов алкилендифосфинов. В конце 70-х — начале 80-х гг. XX в. усилия ученых сосредоточились на решении первых двух проблем. Для повышения селективности экстракции было предложено ввести в диоксиды жесткий линкер — фрагмент бензольного кольца, в результате чего были получены новые лиганды: о- и м-бис(дифенилфосфорилметил)бензолы. Структуры изомеров бис(дифенилфосфорилметил)бензолов:



При изучении экстракции соответствующий ортоизомер показал значительно большую селективность разделения  $\text{U/Pu}$  и  $\text{Pu/Am}$ , чем метаизомер, хотя последний экстрагирует ТПЭ почти на три порядка лучше ( $K_{\text{ex-0}} = 3,26 \cdot 10^2$ ,

$K_{ex-M} = 4,9 \cdot 10^5$ ). Извлечение урана и плутония при переходе от орто- к мета-производному увеличивается лишь в несколько раз. Такие результаты можно объяснить тем, что стерические препятствия в ортоизомере приводят к образованию комплексов лишь с монодентатной координацией, т. е. подобно ТБФ он плохо экстрагирует трехвалентные элементы. Возможность же бидентатной координации в метаизомере резко повышает его экстракционную способность.

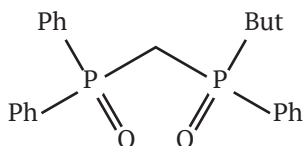
Плохая растворимость диоксидов в углеводородах может быть устранена путем целенаправленного изменения их структуры. Так, было показано, что введение заместителей в алкилиденный линкер тетрафенилалкилидендифосфиндиоксидов, в частности, алкильных радикалов  $C_1-C_9$ , повышает их растворимость, не снижая экстракционных свойств в отношении ТПЭ. Общая структура производных алкилендифосфиндиоксидов:



Было проведено систематическое исследование экстракционных свойств соединений такого типа, содержащих в молекуле как один, так и два  $C_1-C_6$  алкильных заместителя у одного и того же атома углерода этиленового линкера, а также атомы фосфора с различными заместителями, в отношении лантаноидов, что позволило сделать следующие выводы:

- $D_{Ln}$  не изменяется в исследованном диапазоне концентраций азотной кислоты, в отличие от экстракции тетрафенилметиленидифосфиндиоксидом, для которого  $D_{Ln}$  возрастает с ростом  $[HNO_3]$ ;
- $D_{Ln}$  увеличивается с ростом атомного номера металла, тогда как при использовании тетрафенилметиленидифосфиндиоксида тенденция имеет прямо противоположный характер;
- селективность этилидендифосфиндиоксидов невысока при  $[HNO_3] < 7M$  и возрастает с повышением кислотности среды.

Следует отметить, что эффективность экстракции РЗЭ (III) бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями значительно увеличивается в присутствии перхлорат-анионов в водной фазе, что иллюстрируется данными рисунка 55 для соединения  $(Ph)_2POCH_2P(O)(Ph)O$ :





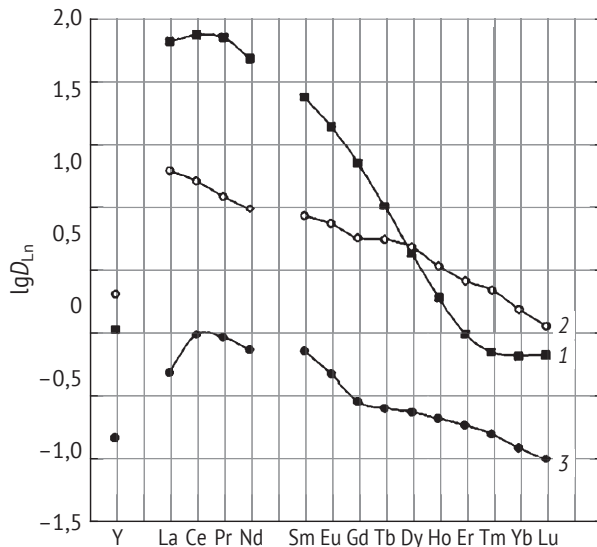


Рис. 55. Экстракция РЗЭ (III) и Y (III) из 3М растворов  $\text{HClO}_4$  (1),  $\text{HNO}_3$  (2) и  $\text{HCl}$  (3) растворами  $(\text{Ph})_2\text{POCH}_2\text{P}(\text{OBut})(\text{Ph})\text{O}$ : в 1,2-дихлорэтане; исходная концентрация экстрагента, моль/л: 0,003 (1); 0,02 (2); 0,03 (3)

Решение проблемы, связанной с невысокой растворимостью диоксидов алкилендифосфинов в углеводородах, возможно за счет использования сорбционных процессов, в которых экстрагент закреплен на полимерной матрице (например, Wofatit ER-60), но это приводит к заметному снижению и без того не слишком высокой селективности.

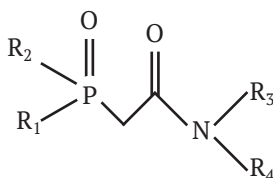
Таким образом, в настоящее время имеется достаточно широкий набор высокоэффективных экстрагентов на основе дифосфиндиоксидов. Однако многостадийный синтез целевых соединений приводит к их высокой стоимости. Поэтому другой класс более дешевых БНФОС — карбамоилалкилфосфиноксиды (КМФО) — привлекает большее внимание ученых и практиков.

### Карбамоилалкилфосфиноксиды

Первыми соединениями с карбамоильной группой  $\text{R,R}'\text{NC}=\text{O}$ , примененными в качестве экстрагентов, стали легко синтезируемые вещества с фосфонатным фрагментом (КМФ). Они хорошо растворяются в углеводородах, относительно дешевы, но уступают по экстракционным свойствам дифосфиндиоксидам.

В 1981 г. были синтезированы и исследованы первые фосфиноксиды, содержащие карбамоилметильный фрагмент (КМФО), в дальнейшем круг изученных соединений был значительно расширен. Оказалось, что эти соединения, будучи значительно более доступными, чем диоксиды дифосфинов, лишь

незначительно уступали им по экстракционной способности. Общая структура производных КМФ(О):



$R_1 = R_2 = \text{O-алкил}$	карбамоилметилфосфонаты (КМФ)
$R_1 - \text{O-алкил:}$	карбамоилметилфосфонаты (КМФ)
$R_2 - \text{алкил, арил}$	
$R_1 = R_2 = \text{алкил, арил}$	карбамоилметилфосфиноксиды (КМФО)
$R_3, R_4 = \text{алкил}$	

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения, в том числе оксиды (диалкилкарбамоилметил) диарилфосфинов (КМФО), обладают существенно более высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ, чем монодентатные фосфорорганические экстрагенты. Введение в метиленовый линкер молекулы КМФО дополнительных координирующих центров, таких как  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2^-$  или  $\text{Bu}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2^-$ , не приводит к увеличению коэффициентов распределения ионов Am (III), Pu (IV), U (VI) и РЗЭ (III) при экстракции из азотнокислых растворов и сорбции полимерными сорбентами, импрегнированными этими реагентами. Практически не различаются по своей экстракционной способности по отношению к ионам Am (III) и Eu (III) в азотнокислых средах оксид (дibuтилкарбамоилметил(дифенилфосфина и 1,7-бис(дibuтилкарбамоил)-1,7-бис(дифенилфосфинил))гептан, молекула которого содержит две координирующие группы  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NBu}_2$ , соединенные через метиленовые группы пентаметиленовой цепочкой. Между тем объединение в одной молекуле двух бидентатных  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}^-$  фрагментов через амидный атом азота ди- или три-этиленгликолевой цепочкой приводит к заметному увеличению эффективности экстракции ионов РЗЭ (III), Sc (III), U (VI) и Th (IV) из азотнокислых растворов.

На основании коэффициентов распределения, полученных при изучении экстракции жидкость–жидкость Am (III) и Fe (III) с использованием серии карбамоилметилзамещенных лигандов с фосфонатным, фосфинатным и фосфиноксидным атомами фосфора  $[\text{X}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}_2]$ , где  $\text{X}_2 = (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O})_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{15})(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O})$  и  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ , был сделан вывод, что замена алкоксильного заместителя у атома фосфора на алкильную цепь приводит к повышению гидролитической стабильности и улучшает экстракционные свойства в отношении америция за счет повышения донорных свойств атома кислорода группы  $\text{P}=\text{O}$ . Кроме того, введение разветвленных алкильных цепей к атому азота повышает селективность таких экстрагентов. Для КМФО

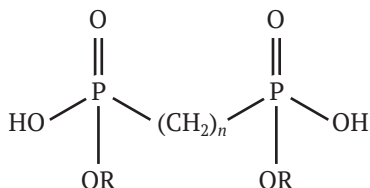
также был обнаружен эффект ААУ и показано, что радикалы у атома фосфора отвечают в основном за комплексообразующие свойства, а у атома азота — за растворимость.

При экстракции металлов КМФО-лигандами из азотнокислых растворов азотная кислота также экстрагируется. В зависимости от ее концентрации образуются комплексы КМФО с одной, двумя и тремя молекулами  $\text{HNO}_3$ . Экстракция ТПЭ с применением КМФО подчиняется законам бидентатной координации, закономерности процесса можно рассчитывать, используя таковые для монодентатной координации. Именно поэтому КМФО столь эффективны для выделения ТПЭ из сильнокислых растворов: использование эффекта ААУ усиливает экстракцию ТПЭ и ослабляет экстракцию азотной кислоты.

В последнее время все большее внимание привлекают КМФО, содержащие вторичный амидный фрагмент  $-\text{C}(\text{O})\text{NHR}$ . Наличие атома водорода у атома азота повышает гидрофильность молекулы КМФО и потенциально может изменить характер комплексообразования с ионами актиноидов. В частности, при сорбции на полимерных матрицах с нековалентно закрепленными лигандами можно ожидать, что гидрофильная амидная группа в КМФО-NHR будет увеличивать гидрофильность сорбентов.

### Дифункциональные фосфорорганические кислоты

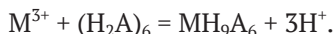
На примере диалкилзамещенных дифосфоновых кислот общего вида было показано влияние длины и структуры линкера между атомами фосфора на экстракционные характеристики дифосфиновых кислот при извлечении лантаноидов.



$\text{P},\text{P}'$ -ди(2-этилгексил)метилendifосфоновая кислота характеризуется высокой экстракционной способностью, но низкой селективностью, а у  $\text{P},\text{P}'$ -ди(2-этилгексил)этиленendifосфоновой кислоты ЭС ниже, но выше селективность. Среднее значение коэффициента разделения соседних лантаноидов составляет 1,8. Различие в экстракционных характеристиках связано с различной ассоциацией данных дифосфоновых кислот в *o*-ксилоле. При экстракции в диалкилметиленовую кислоту в *o*-ксилоле трехзарядный катион лантаноида связывается с двумя димерами экстрагента (либо с тремя мономерами — при высоком содержании лантаноида в органической фазе):



При экстракции в диалкилэтиленовую кислоту образуется комплекс лантаноида с одним гексамерным ассоциатом экстрагента:



В последнем случае в органической фазе получают циклические структуры, включающие в себя лантаноид большего размера и, следовательно, менее устойчивые, чем при экстракции в диалкилметилэтиленовую кислоту. Следует отметить, что введение одной метильной группы в метиленовый мостик диалкилметилэтиленовой кислоты снижает ЭС данного экстрагента, но повышает его селективность.

### Супрамолекулярные экстрагенты

К супрамолекулярным экстрагентам относят экстрагенты с большой молекулярной массой и значительным количеством функциональных групп, определяющих дентатность соединения, — краун-эфиры, криптанды, каликсарены, поданды.

Краун-эфиры, криптанды и каликсарены относятся к макроциклическим соединениям. Взаимодействие макроциклических соединений с экстрагируемым ионом металла относят к типу взаимодействий, называемому «гость–хозяин». Оно возможно только при соответствии размеров полости и иона, поэтому его относят к технологии молекулярного распознавания.

Химия макроциклических соединений начинается с 1967 г., когда были синтезированы циклические полиэферы с различными размерами колец, различным числом донорных атомов и разными заместителями. Макроциклические полиэферы, имеющие в качестве электронодонорных атомов только атомы кислорода, называют краун-эфирами, исходя из их химической структуры и структуры комплексов, которые выглядят как корона, увенчивающая ион. Некоторые представители семейства краун-эфиров показаны на рисунке 56.

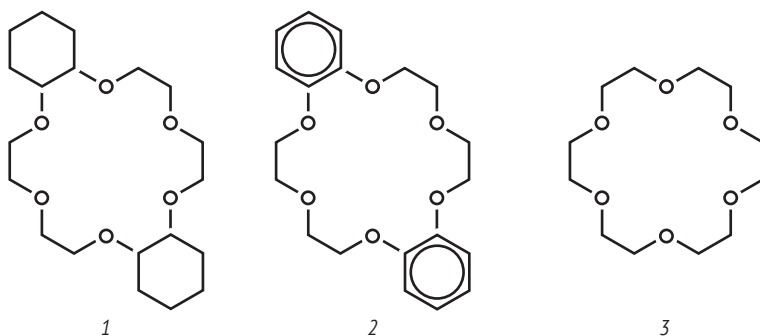


Рис. 56. Некоторые представители семейства краун-эфиров: 1 – дидиклогексано-18-краун-6; 2 – дибензо-18-краун-6; 3 – 18-краун-6; 18 показывает общее число элементов, образующих цикл; 6 – число донорных атомов кислорода

Краун-эфиры способны эффективно образовывать комплексы с катионами различных металлов. Их высокая селективность в значительной мере обусловила интенсивность исследования комплексообразования. Селективность комплексообразования краун-эфиров преимущественно определяется их строением: размером полиэфирного кольца, природой заместителя в макроцикле, типом донорных связей, жесткостью молекулы и т. д. Синтезированы макроциклические полиэфиры, содержащие от 5 до 15 атомов кислорода, образующие устойчивые комплексы с солями различных элементов Периодической системы. Устойчивость этих комплексов зависит, прежде всего, от величины ионного радиуса катиона и размеров полости краун-эфира. Максимальное значение константы комплексообразования соответствует катиону, размер которого наиболее близок размеру полости краун-эфира. От соотношения размеров полости и иона зависит не только устойчивость комплекса, но и его состав и структура. Наиболее часто образуется комплекс состава  $M:L = 1:1$ . Когда размер иона существенно превышает размер кольца краун-эфира, комплекс может иметь структуру сэндвича, как это показано на рисунке 57 для соединения иона  $Cs^+$  с полиэфиром 12-краун-4.

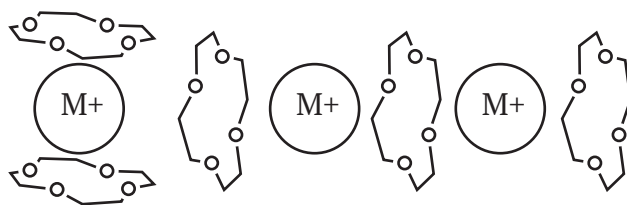


Рис. 57. Соединение  $Cs^+$  с полиэфиром 12-краун-4

На эффективность экстракции влияет также величина заряда и жесткость катиона, природа донорных гетероатомов, присутствующих в краун-эфире. Кроме того, селективность комплекса определяется электронной плотностью полости краун-эфира, видом заместителя в макроцикле, сольватирующей способностью растворителя.

Хотя ароматические краун-эфиры сами по себе обладают незначительной растворимостью в органических растворителях, она, как правило, возрастает при образовании комплексов краун-эфиров с неорганическими солями, что является одним из наиболее важных свойств краун-соединений. Особо следует отметить, что при извлечении краун-эфиром в органическую фазу переходит не только катион металла, «захваченный» полостью экстрагента, но и неорганический анион, располагающийся в растворителе и, как правило, негидратированный.

Наличие таких обезвоженных анионов в органической среде позволяет успешно решать некоторые проблемы синтеза органических соединений.

Макрогетероциклические соединения, состоящие из двух и более циклов, называются криптандами (в их макроциклической структуре внутримолекулярная полость — крипта).

Каликс[ $n$ ]арены представляют собой циклические олигомеры, состоящие из фенольных фрагментов, связанных метиленовыми линкерами. «Каликс» — от греческого «чаша, кубок» — говорит о специфической, корзиноподобной форме молекулы, «арен» свидетельствует о наличии ароматических циклов в макроциклическом ансамбле, цифра в квадратных скобках указывает на размер макроцикла, т. е. на число ареновых фрагментов. Например, изображенное на рисунке 58 соединение  $1_n$ , где  $n = 4$ , R = трет-бутил, называется 5,11,17,23-тетра-трет-бутил-25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]ареном, или, сокращенно,  $n$ -трет-бутил-каликс[4]ареном. Нумерация атомов показана на рисунке 58.

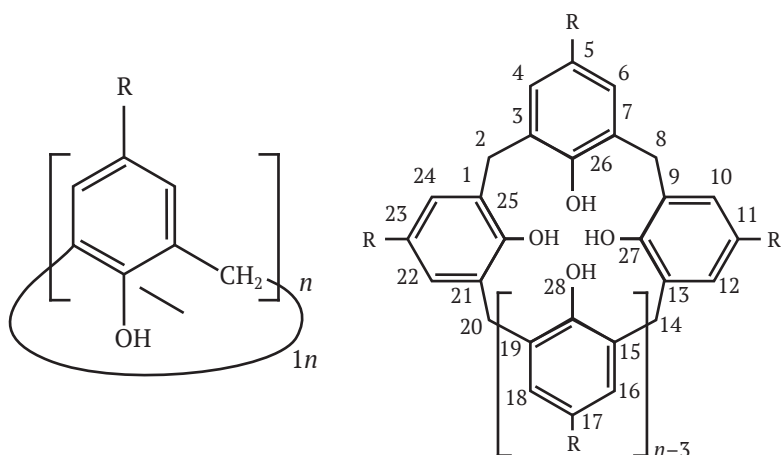
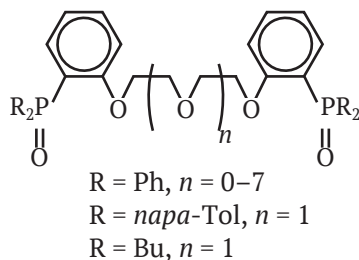
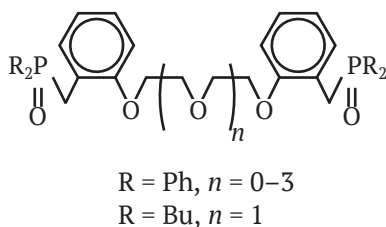
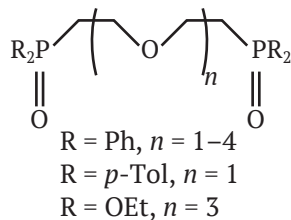
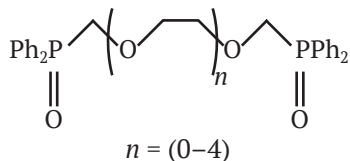


Рис. 58. Схематическое изображение  $n$ -трет-бутил-каликс[4]арена

Каликсарены характеризуются наличием верхнего и нижнего «ободов». В верхнем «ободе» располагаются трет-бутильные радикалы как наиболее часто встречающиеся группы-заместители фенольных молекул, в нижнем — гидроксид- или алкоксизаместители. Объем получающейся полости обычно  $\sim 10 \text{ \AA}^3$ . Наибольшее применение получили каликсарены с 4, 6, в редких случаях с 8 ареновыми фрагментами. Фосфорильные группы каликс[4]арена сильно взаимодействуют с молекулами воды, что приводит к образованию хорошо растворимого гидрата. Однако при добавлении электролита или повышении температуры гидрат разрушается и каликсарен образует отдельную фазу, способную к экстракции. Условия для образования прочных комплексов при экстракции: соответствие размеров иона металла и полости макроцикла, необходимое пространственное расположение атомов кислорода в нижнем «ободе» и определенный заряд экстрагируемого катиона. Каликсарены хорошо извлекают из водной фазы щелочные элементы, щелочноземельные элементы, Hg (II), Ag (I), Au (III), Pd (II).

Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) являются перспективными, эффективными и селективными комплексообразующими соединениями, которые можно использовать в качестве активных компонентов экстракционных систем. Из этой группы значительный интерес представляют собой фосфорилсодержащие поданды, так как фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью. Гибкая молекула полидентатных подандов может принимать в процессе комплексообразования псевдомакроциклическую конформацию. Приведем структуры некоторых фосфорилподандов, где  $R = \text{Ph}$ ,  $n = 0-7$ :



Поданд 1,5-бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентан является эффективным экстрагентом тория и урана, так как обладает оптимальной структурой, связанной, вероятно, с тем, что сочетание длины алкиленового линкера и количества С–О–С-фрагментов, присутствующих в этом линкере, создают условия для образования полостей, размер которых оптимален для ионов металлов с определенным ионным радиусом.

### Количественные характеристики процесса экстракции

Основные количественные характеристики процесса экстракции: коэффициент распределения, коэффициент разделения и степень извлечения.

Коэффициент распределения  $D$ , в более ранних работах обозначаемый как  $\alpha$ , равен отношению концентраций элемента в органической и водной фазах при равновесии:

$$D = C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}},$$

где  $C_{\text{орг}}$  и  $C_{\text{вод}}$  — концентрация элемента в органической и водной фазах.

Чем выше коэффициент распределения, тем больше вещества можно извлечь в органическую фазу за один контакт водной и органической фаз. Однако и при сравнительно невысоком  $D$  можно добиться хорошего извлечения повторением операций экстракции.

Селективность экстракционного процесса характеризуется коэффициентом разделения  $S$ , в более ранних работах обозначаемым как  $\beta$ . Коэффициент разделения рассчитывается как отношение коэффициентов распределения двух разделяемых элементов — всегда большего к меньшему:

$$S = D_1/D_2 = C_{\text{орг1}}/C_{\text{вод2}} \cdot C_{\text{орг2}}/C_{\text{вод1}} = C_{\text{орг1}} \cdot C_{\text{вод2}} / C_{\text{орг2}} \cdot C_{\text{вод1}}$$

Даже небольшое различие коэффициентов распределения двух химически сходных элементов дает возможность разделять их экстракционным методом при многократном контактировании и в конце концов селективно выделять их. Так, экстракционными методами можно разделить Zr и Hf, Nb и Ta, РЗЭ.

Коэффициент распределения определяется независимо от объемов фаз, поэтому иногда более информативным показателем является степень извлечения. Степень извлечения  $E$ , %, определяется отношением количества вещества в органической фазе к его исходному количеству, т. е. к общему количеству в обеих фазах:

$$E = C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} \cdot 100 / (C_{\text{орг}} V_{\text{орг}} + C_{\text{вод}} V_{\text{вод}}),$$

где  $V_{\text{орг}}$  и  $V_{\text{вод}}$  — объемы органической и водной фаз;  $E = C_{\text{орг}} \cdot 100 / (C_{\text{орг}} + C_{\text{вод}})$ , если объемы фаз равны.

### Экстракционное равновесие

Более строго считать процесс экстракции не процессом извлечения, так как при единичном контакте фаз извлечение необязательно будет полным, а процессом распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Распределение вещества происходит до выравнивания его химического потенциала в обеих фазах, поэтому каждой равновесной концентрации вещества в водной фазе соответствует определенная концентрация его в органической фазе. Зависимость равновесной концентрации экстрагируемого вещества в органической фазе от равновесной концентрации этого вещества в водной фазе при постоянной температуре носит название *изотермы экстракции*. В качестве примера на рисунке 59 приведены изотермы экстракции уранилнитрата в ТБФ и диэтиловый эфир, а также изотерма экстракции ниобия из солянокислых растворов октанолом.

Производная в любой точке равновесной кривой представляет собой коэффициент распределения вещества при заданной равновесной концентрации. При больших концентрациях металла изотерма «выходит на плато»: концентрация в органической фазе не изменяется при увеличении концентрации в водной, что наблюдается в том случае, когда экстрагент весь связан с экстрагируемым веществом, происходит его насыщение.



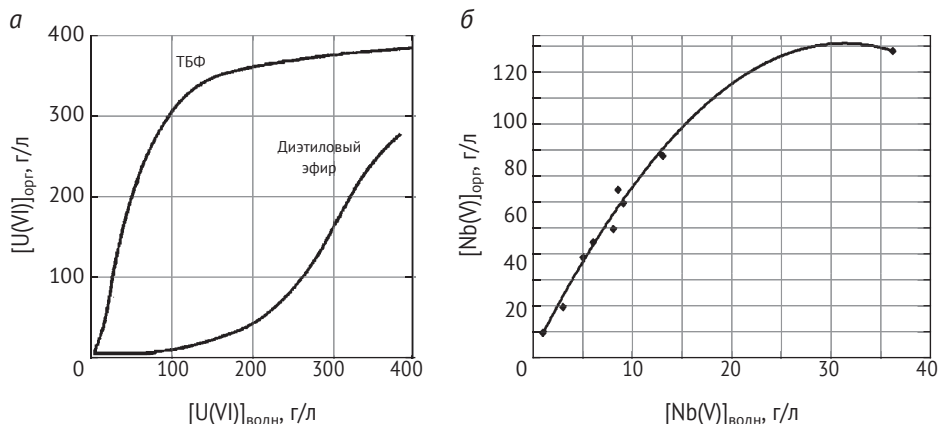


Рис. 59. Изотермы экстракции уранилнитрата в ТБФ и диэтиловый эфир (а); изотерма экстракции ниобия октанолом из солянокислых сред ( $[HCl] = 12$  моль/л) (б)

Значение предельной концентрации определяется концентрацией экстрагента в органической фазе. Следует отметить, что для элементов, склонных к гидролизу, гидролитической полимеризации и образованию полиядерных соединений с оксосвязями, на экстрагируемость в органическую фазу влияет исходное состояние вещества. Различие в составе и структуре исходного соединения приводит к невоспроизводимости полученных при экстракции результатов. Это положение иллюстрируется данными рисунка 60, на котором изображены изотермы экстракции азотнокислого циркония, полученные при использовании различных исходных веществ.

Экстракция редких металлов является переносом неорганического вещества из неорганической фазы (водной) в органическую фазу, как правило, в результате химического взаимодействия экстрагируемого вещества с экстрагентом. Экстракция происходит по схеме *электролит* (состояние вещества в водной фазе) — *неэлектролит* (состояние вещества в органической фазе) и может быть описана законом действия масс через константу равновесия реакции взаимодействия экстрагируемого вещества и экстрагента.

Например, распределение негидратированного вещества при экстракции нейтральным экстрагентом S (по сольватному механизму) описывается реакцией



с константой равновесия

$$K = [MA_n \cdot qS] \gamma_c / ([M^{n+}] \cdot [A^-]^n \gamma_{\pm}^{n+1} \cdot [S] \gamma_s), \quad (5.4)$$

где  $\gamma_c$  — коэффициент активности сольвата;  $\gamma_{\pm}$  — коэффициент активности электролита;  $\gamma_s$  — коэффициент активности экстрагента.

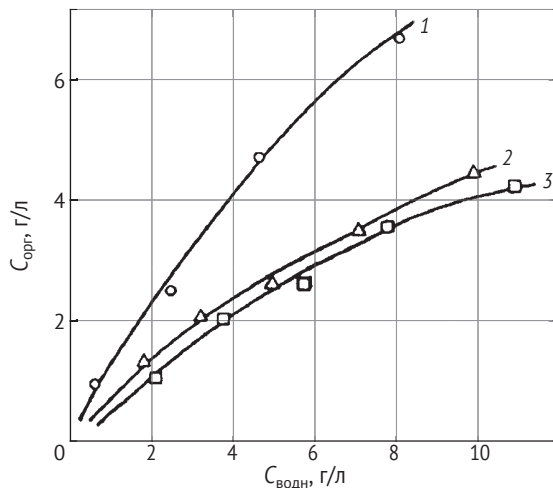


Рис. 60. Изотермы экстракции азотнокислого циркония, полученного растворением в  $\text{HNO}_3$  различных исходных соединений. Условия экстракции: 4 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; 40 % ТБФ в бензоле; исходные соединения: 1 –  $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{ZrO}_{1,5}(\text{OH})$ ; 3 –  $\text{ZrO}_{0,5}(\text{OH})_3$

Концентрационная константа:

$$\bar{K} = [\text{MA}_n \cdot q\text{S}] / ([\text{M}^{n+}] \cdot [\text{A}^-]^n \cdot [\text{S}]^q).$$

Следовательно,

$$K = \bar{K} \gamma_c / (\gamma_{\pm}^{n+1} \gamma_S^q).$$

Значение эффективной константы  $\bar{K}$  более близко к значению термодинамической константы:

$$\bar{K} = [\text{MA}_n \cdot q\text{S}] / ([\text{M}^{n+}] \cdot [\text{A}^-]^n \gamma_{\pm}^{n+1} \cdot [\text{S}]^q).$$

Его можно определить в том случае, когда коэффициенты активности экстрагируемого вещества в водной фазе известны.

Эффективная константа и концентрационная связаны следующим соотношением:

$$\bar{K} = \bar{K} \gamma_{\pm}^{n+1}.$$

В небольшом интервале концентраций реагирующих веществ, когда коэффициенты активности изменяются мало, для ориентировочных расчетов равновесных концентраций можно пользоваться значением концентрационной константы, которое легко определяется экспериментально. Так, экстракция тетранитрата циркония в ТБФ с образованием дисольвата характеризуется концентрационной константой, равной  $0,022 \pm 0,004$ .

Выражение для концентрационной константы, приведенное к логарифмическому виду, позволяет определить зависимости, которые необходимо

получить экспериментально для установления стехиометрии экстракционного взаимодействия:

$$\lg \bar{K} = \lg D - n \lg [A] - q \lg [S].$$

Этот метод широко применяется, в частности, для определения усредненного *сольватного числа*, т. е. количества молекул экстрагента, взаимодействующего с молекулой экстрагируемого вещества по сольватному механизму.

Если пренебречь значениями коэффициентов активности, то при экстракции микроколичеств вещества и при образовании извлекаемым веществом и экстрагентом лишь одного комплекса справедливо соотношение

$$\lg D = \text{const} + q \lg [S].$$

Следовательно, сольватное число равно угловому коэффициенту зависимости  $\lg D$  от  $\lg [S]$ .

Например, экстракция циркония из азотнокислых растворов в ТБФ описывается уравнением (без учета гидратации):



Выражение для концентрационной константы:

$$\bar{K} = [\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}] / [\text{Zr}^{4+}] [\text{NO}_3^-]^4 [\text{ТБФ}]^2 = D / [\text{NO}_3^-]^4 [\text{ТБФ}]^2.$$

В логарифмическом виде:

$$\lg \bar{K} = \lg D - 4 \lg [\text{NO}_3^-] - 2 \lg [\text{ТБФ}].$$

Следовательно, экспериментально полученная зависимость  $\lg D = f([\text{ТБФ}])$  при постоянстве концентрации иона  $\text{NO}_3^-$  представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным 2, т. е. сольватному числу.

Метод определения сольватного числа из билогарифмической зависимости получил название метода *сдвига равновесия*. Однако увеличение концентрации экстрагента часто сопровождается изменением углового коэффициента зависимости в логарифмических координатах. Поэтому  $q$ , как правило, определяют при низких концентрациях экстрагента; его значение может не соответствовать сольватному числу при более высоких концентрациях. Метод сдвига равновесия приводит к правильным результатам, если экстракция протекает с образованием сольватов постоянного состава, экстрагируемые соединения переходят в органическую фазу в молекулярной форме, в процессе экстракции не происходит соэкстракции воды, молекулы экстрагируемых сольватов не образуют связей типа водородных с молекулами других компонентов.

### Высаливание

*Высаливанием* называется явление возрастания коэффициента распределения экстрагируемого компонента при увеличении концентрации в водной фазе другого компонента, нередко не экстрагируемого в данных условиях.

Высаливание — явление многоплановое, вызываемое различными причинами. Наибольший вклад в увеличение коэффициента распределения экстрагируемого компонента вносит так называемый «эффект одноименного иона», что широко используется в экстракционной технологии.

Высаливающее действие в результате введения одноименного иона ясно из рассмотрения закона действующих масс. Так, для экстрагирования с образованием сольватов в органической фазе  $[MA_n \cdot qS] / [M^{n+}] = D$ , следовательно, коэффициент распределения можно выразить как

$$D = K \cdot [A^-]^n \cdot [S]^q \cdot \gamma_{\pm}^{n+1} \gamma_S / \gamma_c.$$

При наличии высаливателя концентрация анионов определяется суммой концентрации анионов экстрагируемой соли и анионов соли высаливателя:

$$[A^-] = C_M + \sum z C_{\text{выс}},$$

где  $C$  — концентрация;  $z$  — заряд.

Увеличение значения  $[A^-]$  вызывает рост коэффициента распределения  $D$ .

Например, благодаря высаливающему действию нитратов неэкстрагируемых металлов на коэффициент распределения урана при экстракции 100%-ным ТБФ из раствора, содержащего 5 г/л U в 2 моль/л  $HNO_3$ , экстракция урана увеличивается следующим образом:

Добавленный нитрат	Концентрация, г/л	$D_U$
—	—	35
$NH_4NO_3$	700	370
$Ca(NO_3)_2$	560	370
$Fe(NO_3)_3$	530	430
$Al(NO_3)_3$	600	1000
$NaNO_3$	660	1800

Кроме того, высаливатель способствует экстракции в результате изменения химического потенциала, учитываемого в изменении коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$ . Причиной этих изменений являются межйонные и межмолекулярные взаимодействия, в частности, связывание воды высаливателем, приводящее к повышению эффективной концентрации экстрагируемого иона. Действие высаливателей тем сильнее, чем сильнее гидратированы высаливаемый ион и ион самого высаливателя.

Повышение концентрации солей приводит к снижению диэлектрической проницаемости водной фазы, что также приводит к образованию экстрагируемых нейтральных молекул, содержащих извлекаемый металл.

### Влияние кислотности водной фазы

Влияние кислотности водной фазы на извлечение металлов в органическую фазу необходимо учитывать при разработке технологических процессов, так как растворы, содержащие редкие металлы, как правило, должны быть сильноокислыми во избежание гидролиза металлов.

Экстракция металлов нейтральными экстрагентами обычно проводится из кислых растворов, чаще всего из растворов азотной кислоты, которая сама по себе тоже экстрагируется нейтральными экстрагентами, в частности, фосфорорганическими. Поэтому на экстракцию металла азотная кислота может оказывать как высаливающее действие за счет увеличения концентрации нитрат-иона в системе, так и подавляющее действие в результате конкурентной экстракции и уменьшения концентрации свободного экстрагента. Для тех металлов, которые не образуют смешанных экстрагирующихся комплексов с азотной кислотой, зависимость коэффициента распределения от концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе проходит через максимум, что иллюстрируется данными рисунка 61 для экстракции Pu и U в ТБФ. Однако для тех элементов, которые образуют смешанные комплексы вида  $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{HNO}_3 \cdot q\text{S}$ , где S — нейтральный экстрагент, увеличение концентрации азотной кислоты приводит к постоянному возрастанию коэффициента распределения (Hf, Pu, Zr, при высокой кислотности Y и, возможно, Th, см. рис. 61).

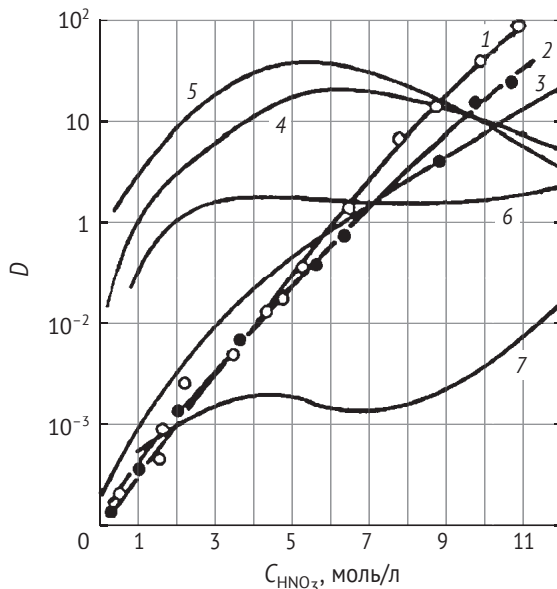


Рис. 61. Зависимость коэффициентов распределения индикаторных количеств металлов ( $10^{-5}$  г · атом/л) от концентрации азотной кислоты:  
 1 — Hf (50% ТБФ); 2 — Hf (10% ДАМФ); 3 — Zr; 4 — Pu (IV);  
 5 — U(VI); 6 — Th; 7 — Y (кривые 3-7 для 19% ТБФ)

На рисунке 62 показана зависимость коэффициентов распределения ряда РЗЭ от концентрации азотной кислоты при экстракции в ТБФ.

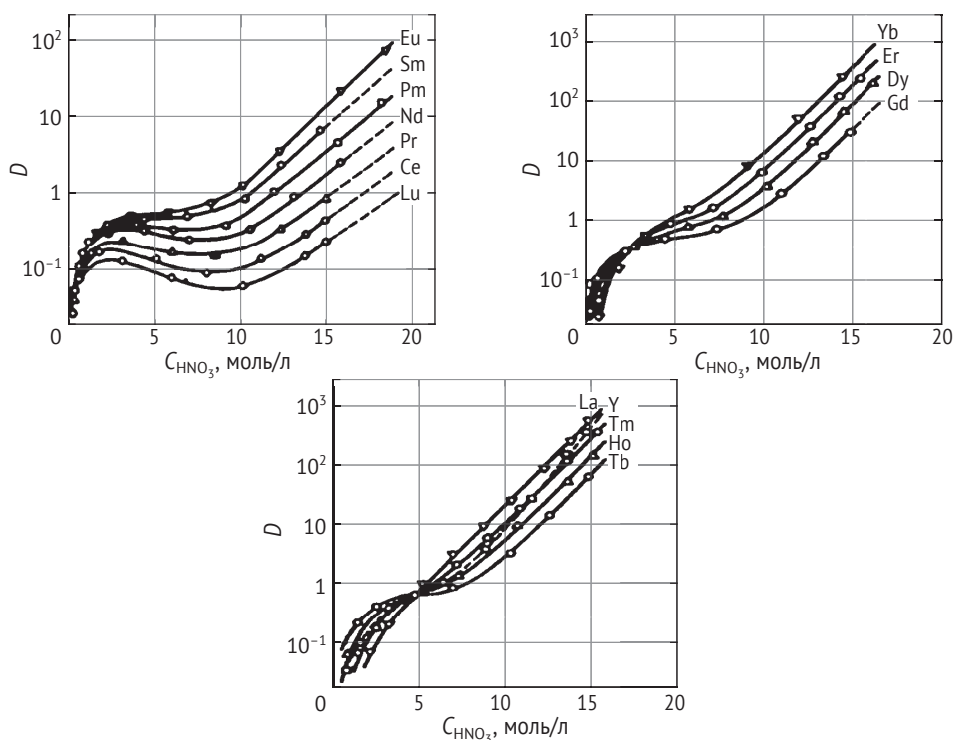


Рис. 62. Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе при экстракции ТБФ

Сложный вид кривых определяется изменением механизма экстракции: из концентрированных по азотной кислоте растворов в органическую фазу переходят анионные формы РЗЭ  $\text{H}_x\text{Me}(\text{TBP})_3$ . Образование и экстракция из азотнокислых растворов комплексных кислот с металлом в составе аниона характерны и для пары цирконий–гафний (рис. 63).

Увеличение экстрагируемости вследствие перемены механизма экстракции для циркония начинается при более низкой кислотности, чем для гафния. Вероятно, этим объясняется максимальный коэффициент разделения Zr и Hf, наблюдаемый при экстракции азотнокислых растворов нейтральными фосфор-органическими экстрагентами при кислотности около 4 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Экстрагируемость циркония из азотнокислых сред в ТБФ можно значительно увеличить, используя смесь азотной и соляной кислот. На рисунке 64 показано изменение коэффициента распределения циркония от соотношения концентраций азотной и соляной кислот в водной фазе при общей концентрации кислоты 5 моль/л.

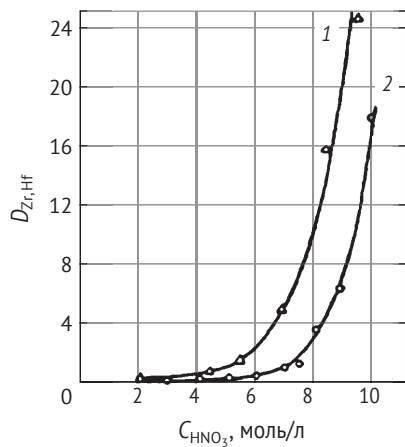


Рис. 63. Зависимость коэффициентов распределения циркония и гафния от кислотности водной фазы ( $[ТБФ] = 1,825$  моль/л): цирконий (1); гафний (2)

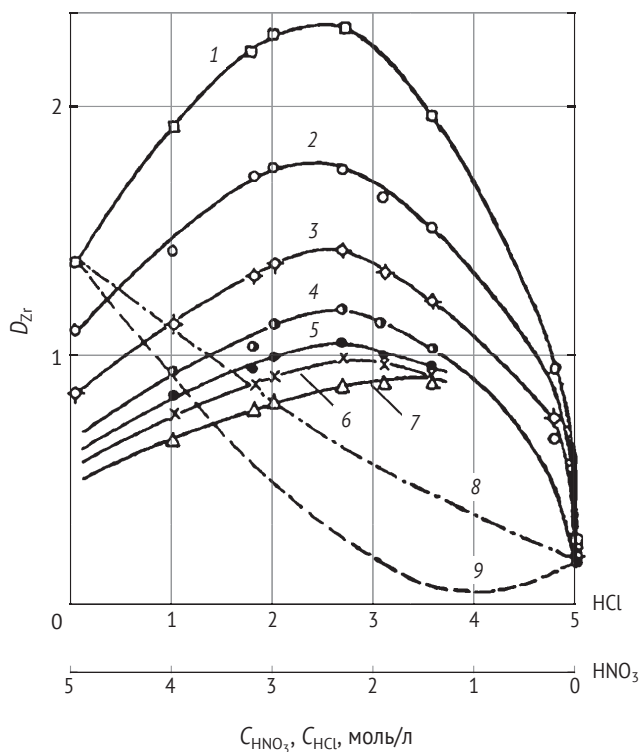


Рис. 64. Зависимость коэффициентов распределения циркония от соотношения концентраций азотной и соляной кислот в водной фазе. Концентрация  $ZrO_2$ , г/л: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 30; 7 – 40; 8 и 9 – расчетные кривые;  $[ТБФ] = 50\%$  в ксилоле

Результаты показывают, что при концентрации HCl в смеси 2–3 моль/л коэффициенты распределения циркония значительно выше, чем при экстракции в отсутствие соляной кислоты. Этот эффект особенно заметен при низких концентрациях циркония. Непосредственный анализ органической фазы подтвердил предположение об экстракции смешанных нитратно-хлоридных комплексов с соотношением  $[Zr]:[Cl] = 1:1$  и  $1:2$  при концентрации HCl 2 и 3 моль/л в смеси соответственно.

Усиление экстракции циркония из нитратных сред в ТБФ наблюдается также при добавлении к азотной кислоте фтористоводородной кислоты.

Данные рисунка 65 показывают, что азотнокислое соединение циркония с одним ионом фтора экстрагируется в ТБФ лучше, чем тетранитрат.

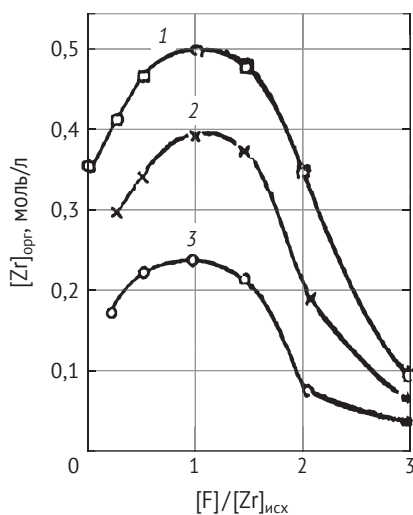


Рис. 65. Зависимость содержания Zr в растворе ТБФ от соотношения фтора и циркония в водной фазе при концентрации циркония, г/л: 1 – 35; 2 – 20; 3 – 9,9;  $[HNO_3] = 6$  моль/л; [ТБФ] = 60% в ксилоле

Следует отметить, что увеличение содержания фторид-иона в азотнокислом растворе приводит к ухудшению разделения циркония и гафния, в то время как замена части  $HNO_3$  на HCl позволяет увеличить коэффициент разделения в несколько раз. На рисунке 66 показано, как изменяется коэффициент разделения в зависимости от состава смеси кислот  $HNO_3$  и HCl (при общей концентрации кислоты 5 моль/л) при экстракции Zr и Hf в 50% ТБФ в ксилоле.

Предполагается, что при замещении нитрат-иона хлорид-ионом не только появляется возможность экстракции смешанных нитратно-хлоридных комплексов, аналогичных для циркония и гафния, но также изменяются коэффициенты активности ионов  $\gamma_{\pm Zr}$  и  $\gamma_{\pm Hf}$  причем зависимости коэффициентов активности от соотношения  $HNO_3$  и HCl для циркония и гафния не симбатны,



поэтому разделение этих элементов значительно лучше в смешанной среде, чем в азотнокислой.

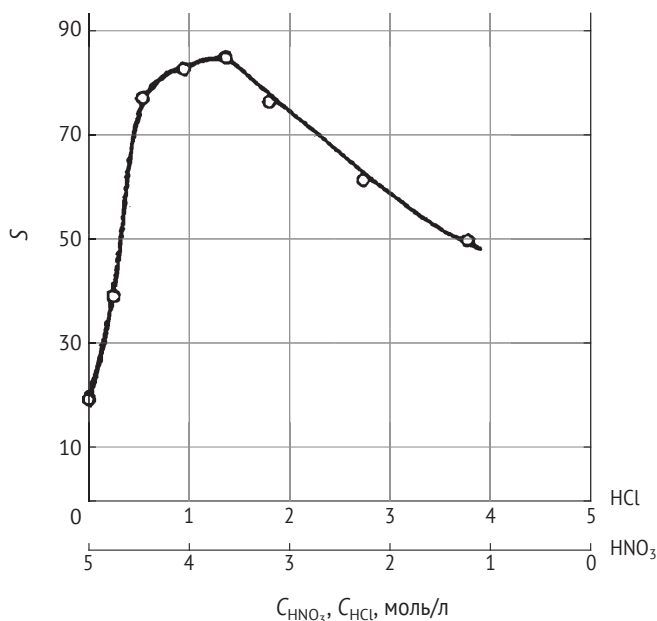


Рис. 66. Зависимость коэффициентов разделения циркония и гафния от концентрации хлорид-иона в водной фазе; [ТБФ] = 50 % в ксилоле

При экстракции кислыми экстрагентами происходит вытеснение протонов из экстрагента извлекаемым катионом металла, поэтому увеличение кислотности в системе приводит к снижению экстрагируемости.

Для реакции экстракции катиона металла кислым экстрагентом концентрационная константа:

$$\begin{aligned}\tilde{K} &= [\text{MA}_m]_{\text{орг}} [\text{H}^+]_{\text{вод}}^m / ([\text{M}^{m+}]_{\text{вод}} [\text{HA}]_{\text{орг}}^m), \\ D &= \tilde{K} [\text{HA}]^m / [\text{H}^+]^m, \\ \lg D &= \lg \tilde{K} + m \lg [\text{HA}] - m \lg [\text{H}^+].\end{aligned}$$

При постоянной концентрации экстрагента (например, при экстракции микроколичеств металла):

$$\lg D = \text{const} + m \text{pH}.$$

Линейная зависимость  $\lg D = f(\text{pH})$  пересекает ось абсцисс при значении  $\text{pH}$ , обозначаемом как  $\text{pH}_{0,5}$  или  $\text{pH}$  полуэкстракции, так как в этом случае  $\lg D = 0$ , т. е.  $D = 1$ , следовательно, концентрация в органической фазе равна концентрации в водной: половина исходного количества металла перешла

в органическую фазу. Сравнение значений  $pH_{0,5}$  для разных элементов характеризует селективность данного кислого экстрагента.

Карбоновые и нафтеновые кислоты способны к катионообмену только при довольно высоких значениях рН ( $pH > 3$ ). Экстракция металлов фосфорорганическими кислотами происходит в более кислой области. В этом случае повышение кислотности водной фазы также снижает экстрагируемость (рис. 67). Однако, начиная с определенной концентрации кислоты, коэффициент распределения металла начинает возрастать, что объясняется переменой механизма экстракции: при высокой кислотности прекращается кислотная диссоциация фосфорорганической кислоты и экстракция металла происходит по сольватному механизму благодаря координационной связи с Р=О-группой.

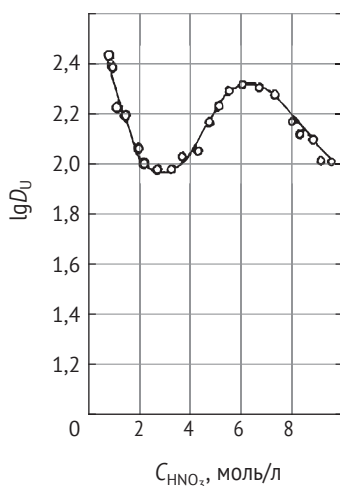


Рис. 67. Зависимость коэффициента распределения урана (VI) от концентрации азотной кислоты. Экстрагент — 50% Д2ЭГФК в керосине

При таком механизме повышение кислотности приводит к высаливанию экстрагируемого соединения до тех пор, пока экстрагируемая кислота не начнет вытеснять металл из органической фазы вследствие конкуренции.

При экстракции основными экстрагентами повышение кислотности может снижать экстрагируемость вследствие конкуренции анионов, но снижение кислотности может уменьшить концентрацию анионов, содержащих экстрагируемый металл, в водном растворе. Это подтверждается зависимостью коэффициента распределения урана от рН сернокислой среды при экстракции три-*n*-октиламином (рис. 68).

Приведенные в этом разделе данные показывают, что изменением кислотности водной фазы можно влиять как на извлечение целевого компонента при экстракции, так и на селективность процесса.

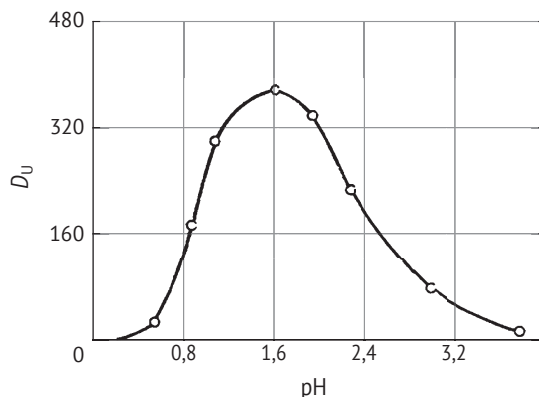


Рис. 68. Зависимость коэффициента распределения урана от pH водной фазы при экстракции три-н-октиламином

### Реэкстракция из органических растворов

Назначение реэкстракции — извлечение металла из органической фазы с последующим возвращением регенерированного экстрагента в технологический цикл для экстракции новых порций металла.

Перед реэкстракцией экстракт целесообразно промыть раствором, состав которого близок к составу *рафината* — водной фазы после экстракции целевого компонента, но не содержит извлекаемого металла и сопутствующих ему примесей. Объем промывного раствора составляет 10–15 % от объема органической фазы. В результате промывки из экстракта удаляется до 80 % захваченных примесей, а также удаляется эмульсия рафината, обычно остающаяся в экстракте после экстракции.

При реэкстракции органическую фазу обрабатывают растворами реагентов, которые обеспечивают достаточно полный переход целевого компонента в водный раствор. Операцию реэкстракции проводят водой или водными растворами реагентов, разлагающими экстрагируемый комплекс. В результате реэкстракции получают водный раствор металла — *реэкстракт*. Чем эффективнее экстрагент, тем выше коэффициент распределения металла при экстракции, тем труднее его реэкстрагировать. При экстракции нейтральными экстрагентами реэкстракция металла осуществляется достаточно просто: водой или слабо подкисленной водой, так как сольваты не очень стойки и высокие коэффициенты распределения при экстракции наблюдаются вследствие высаливающего действия минеральной кислоты.

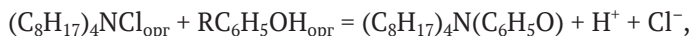
При экстракции кислыми экстрагентами сдвинуть равновесие влево и тем самым осуществить реэкстракцию можно, используя растворы с повышенной концентрацией водородных ионов. Наиболее трудно осуществляется реэкстракция из кислых фосфорорганических экстрагентов, так как экстрагируемые

соединения характеризуются очень высокой прочностью благодаря дополнительным координационным связям. Реакцию их образования сдвигает в обратную сторону только большой избыток ионов  $H^+$ , что достигается применением концентрированных кислот, например, 10 моль/л  $HCl$  или 8–10 моль/л  $HF$ . В некоторых случаях приходится использовать комплексообразователи.

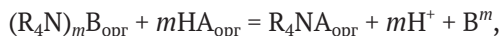
Реэкстракция из алкиламинов аналогична процессу десорбции со смолы-анионита: используются растворы  $NH_4(Na)Cl$ ,  $NH_4(Na)NO_3$ .

### Экстракция смесями экстрагентов

*Бинарные экстрагенты.* При взаимодействии органических оснований с органическими кислотами получают так называемые бинарные экстрагенты, которые при экстракции переносят в органическую фазу и катионы, и анионы извлекаемого вещества. Получить бинарный экстрагент можно растворением эквимольных количеств органического основания и органической кислоты в соответствующем растворителе. Чаще всего бинарные экстрагенты получают из солей ЧАО. Например, бинарными экстрагентами являются соли тетраоктиламмония с каприловой, ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой, *n*-трет-бутилфенолом. Так, при взаимодействии хлорида тетраоктиламмония с алкилфенолом  $RC_6H_5OH$  (слабой кислотой) происходит следующая реакция:



или, в общем виде:



где  $B$  — неорганический анион;  $HA_{орг}$  — органическая кислота.

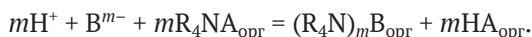
При обработке органического раствора водой образовавшаяся минеральная кислота  $HВ$  переходит в водную фазу. Обработка органического раствора раствором щелочи приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону образования  $R_4NHA_{орг}$  вследствие нейтрализации протонов с образованием молекул воды:



Преимущество бинарного экстрагента состоит в том, что он способен к обменной реакции с распределением обоих продуктов в органическую фазу, так как в результате реакции образуется два экстрагируемых соединения, и в органическую фазу переходят неорганические катионы и анионы одновременно, но в составе разных соединений.

Бинарными экстрагентами можно экстрагировать кислоты, гидроксиды, соли.

Экстракция кислот происходит по реакции:



Экстракция гидроксидов:



Экстракция солей:



Экстракция катионов и анионов происходит в стехиометрическом соотношении.

### Синергетный и антагонистический эффекты

Иногда эффективность действия смеси экстрагентов значительно выше, чем сумма эффективности экстрагентов, взятых по отдельности. Этот эффект называется синергетным, или синергизмом. При уменьшении экстрагируемости эффект называется антагонистическим.

Синергизм означает увеличение экстрагируемости металл-лигандного комплекса при добавлении в систему второй донорной молекулы:

$$[C]_{орг.эксп} = [C]_{орг1} + [C]_{орг2} + \delta[C],$$

где  $\delta[C]$  — синергетическое увеличение.

Синергетный эффект рассчитывается по уравнению

$$s = \lg\{D_{эксп} / (D_1 + D_2)\}.$$

Для исследования наличия или отсутствия синергетного эффекта эксперименты обычно проводят, используя метод изомолярных серий с графическим изображением полученных результатов. Рисунок 69 иллюстрирует увеличение коэффициента распределения урана при определенных соотношениях экстрагентов ТТА и НФОС.

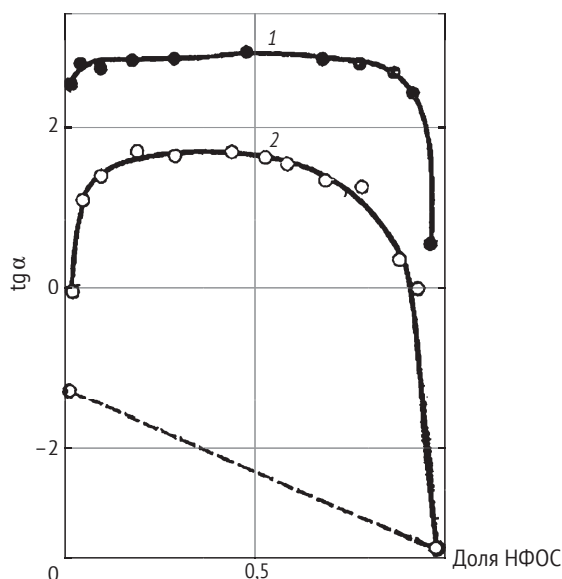


Рис. 69. Зависимость экстракции нитрата уранила из 0,01 моль/л  $HNO_3$  смесями ТТА с ТБФО (1) и ТБФО (2) от доли НФОС в смешанном экстрагенте при постоянной общей концентрации экстрагентов в циклогексане 0,02 моль/л

Если исходить из положений координационной химии, то причиной синергетного эффекта является повышенная экстрагируемость комплексов смешанного состава, например, соединения металла с кислым экстрагентом, в котором металл дополнительно образует координационную связь с нейтральным экстрагентом, реализуя более высокое значение координационного числа. Поэтому синергизм проявляется не для всех металлов: он характерен для урана, актиноидов и РЗЭ. Усиление экстракционной способности диалкилфосфорных экстрагентов в присутствии нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), возможно, вызвано не только присоединением нейтрального реагента координационной связью к экстрагируемому иону металла, что повышает растворимость комплекса в органической фазе; другой причиной может быть раздимеризация димеров диалкилфосфорной кислоты, входящих в состав экстрагируемого комплекса, в результате присоединения НФОС, что увеличивает активность кислого экстрагента и приводит также к повышению экстракции металла.

Известны четыре типа синергетических комбинаций экстрагентов:

- 1) хелатирующий агент — нейтральный сольватирующий экстрагент, при этом между самими экстрагентами почти нет взаимодействия; наблюдается значительный синергетный эффект;
- 2) кислый экстрагент — нейтральный экстрагент, между ними возможно сильное взаимодействие; синергетный эффект, в этом случае несколько меньше, чем в первом;
- 3) два нейтральных экстрагента, предполагается образование смешанного сольвата; синергетный эффект чрезвычайно низок;
- 4) два хелатирующих экстрагента, при этом образуются смешанные соединения, которые могут экстрагироваться и лучше, и хуже, чем индивидуальные; усиление экстракции, как правило, очень незначительное.

В ряде случаев наблюдается синергизм при добавке нейтральных фосфорорганических экстрагентов к солям аминов или солям ЧАО, хотя величина синергетного эффекта невелика. Предполагается, что нейтральный экстрагент образует координационную связь с металлом, входящим в состав экстрагируемого амином аниона, что способствует лучшей растворимости в органической фазе образовавшейся соли амина, содержащей металл. В таблице 16 приведен состав возможных смешанных комплексов нитратов ЧАО и НФОС.

На рисунке 70 приведены результаты исследования экстракции диспрозия из азотнокислых сред смесями триалкилметиламмония нитрата (ТАМАН) и ТБФ. При переходе от смесей четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с НФОС к смесям ЧАС с фосфорорганическими кислотами (ФОК) синергетный эффект усиливается. При этом образуются комплексы того же состава, что и с НФОС:  $(R_4N)[Ln(NO_3)_{3+n} \cdot m\text{ФОК}]$ .

Синергетный эффект при небольшом увеличении коэффициента распределения нередко оценивают исходя из уравнения:

$$s = D_{\text{эксп}} / (D_1 + D_2).$$

Таблица 16. Теоретический состав смешанных комплексов нитратов ЧАО и НФОС

Состав комплекса с нитратом МТАА	Число координационных мест $\text{NO}_3$ -групп	Число Р=О-групп	Состав смешанного комплекса
$\text{R}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]$	8	4	$\text{R}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{S}]$
$(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5]$	10	2	$(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5 \cdot 2\text{S}]$
$(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$	12	0	$(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$

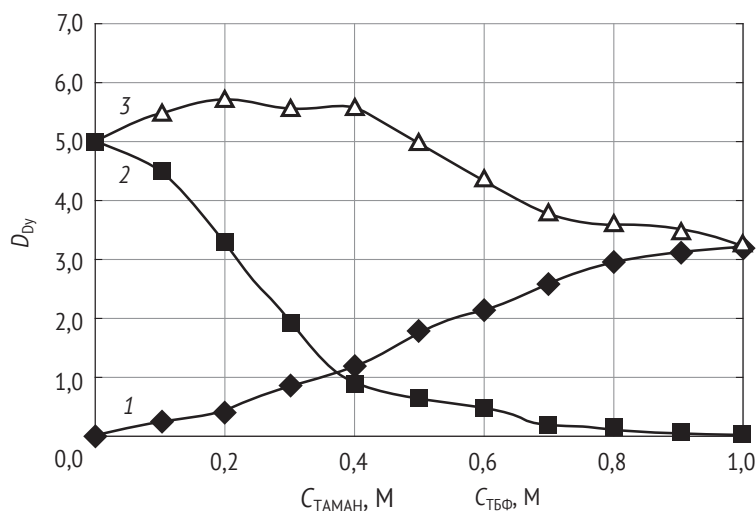


Рис. 70. Зависимость  $D_{\text{Dy}}$  от концентрации растворов нитрата МТАА (1), ТБФ (2), состава их 1,0 М изомольных смесей (3) в толуоле при экстракции из водного раствора, содержащего 0,01 М  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  и 6,0 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; О:В = 1:1

Следует иметь в виду, что при экстракции смесью в условиях изомольной серии отношение  $D_{\text{эксп}} / (D_1 + D_2)$  и при отсутствии синергетного эффекта будет  $> 1$ , так как  $D_{\text{эксп}}$  (при экстракции двумя экстрагентами) определяется в условиях меньшей равновесной концентрации металла в водной фазе, чем при определении  $D_1$  и  $D_2$  в опытах с индивидуальными экстрагентами, но коэффициент распределения металла, как правило, снижается при увеличении равновесной концентрации металла в водной фазе. Поэтому изменение экстрагируемости при использовании суммы экстрагентов желательно проследить, сравнивая не коэффициенты распределения, а количество металла, перешедшего в органическую фазу при экстракции смесью, с суммой количеств металла, перенесенных в опытах с индивидуальными экстрагентами.

Синергетный эффект широко используется в экстракционной технологии. Так, заметное повышение экстрагируемости наблюдается при экстракции некоторых элементов смесью кислых и нейтральных экстрагентов. Например, при сочетании Д2ЭГФК с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами ТБФ, трибутилфосфиноксидом (ТБФО) можно получить очень большое увеличение коэффициента распределения урана (VI): при экстракции урана из сернокислых растворов с  $pH = 1$  в 0,1 моль/л Д2ЭГФК коэффициент распределения урана равен 135; в тех же условиях для 0,1 моль/л ТБФ  $D_U = 0,0002$ , а для 0,1 моль/л ТБФО  $D_U = 0,0025$ . Для смеси Д2ЭГФК и 0,05 моль/л каждого из этих нейтральных экстрагентов  $D_U$  равен соответственно 500 и 700. На рисунке 71 приведены зависимости, иллюстрирующие явление синергизма при экстракции урана смесями экстрагентов. Следует отметить, что при увеличении концентрации нейтрального экстрагента коэффициент распределения проходит через максимум, при добавке избытка НФОС наблюдается антагонистический эффект из-за сильного взаимодействия самих экстрагентов, что приводит к уменьшению их активности.

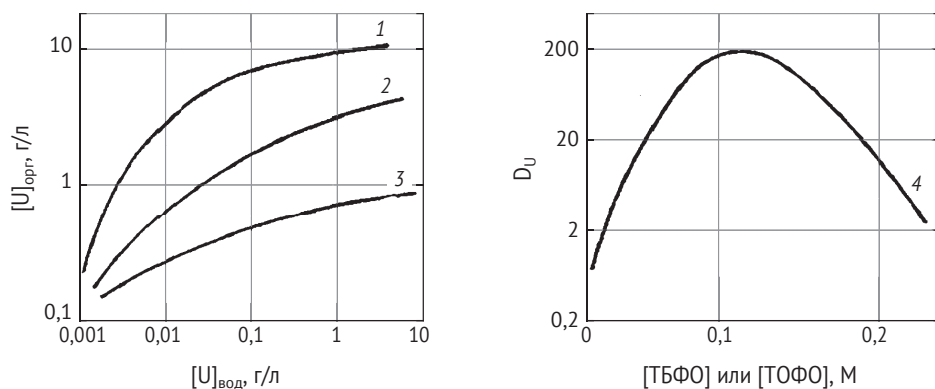


Рис. 71. Синергетный эффект при экстракции урана Д2ЭГФК из сернокислых растворов: 1 – 0,1 моль/л Д2ЭГФК + 0,1 моль/л ДАМФ; 2 – 0,1 моль/л Д2ЭГФК + 0,1 моль/л ТБФ; 3 – 0,1 моль/л Д2ЭГФК; 4 – Д2ЭГФК + ТБФО (ТОФО)

Однако увеличение экстракции может происходить не только по причине синергизма, но и в результате совместного комплексообразования двух металлов. Например, установлено, что при экстракции небольших количеств циркония растворами 2-этил-гексилфенилфосфоновой кислоты и других одноосновных фосфорсодержащих органических кислот в керосине или ароматических разбавителях димеры кислоты при взаимодействии с цирконием обменивают только один протон из двух, при этом в органической фазе образуются кислые соли циркония, являющиеся более сильными экстрагентами металлов, чем исходные фосфорорганические кислоты при сходном механизме (обмен протона ФОК на катион металла). Было определено, что введение Hf, Zr, Ti в растворы Д2ЭГФК



или ДБФК повышает экстракцию РЗЭ и ТПЭ. Наибольшую экстракционную способность проявляют кислые соли гафния, несколько ниже — соли циркония, меньше всего увеличивается экстрагируемость в присутствии титана.

### Разбавители

Экстрагент обычно используют в виде раствора в инертном разбавителе для улучшения расслаивания органической и водной фаз после интенсивного перемешивания. Под инертностью разбавителя подразумевается отсутствие экстракции в разбавитель. Время расслаивания определяется разностью плотностей водной и органической фаз и практически линейно зависит от вязкости органической фазы. Поэтому, как правило, в качестве разбавителя используют органические вещества с малой плотностью ( $0,7-0,9 \text{ г/см}^3$ ) и вязкостью ( $1,5-2,0 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ ). Разбавитель необходим также при использовании экстрагентов, являющихся твердыми веществами при температуре экстракции (например, триоктилфосфиноксид, ТОФО).

В экстракционной технологии учитываются экономичность и безопасность применения разбавителя. Разбавитель должен быть пожаробезопасен, т. е. иметь высокую температуру вспышки ( $> 60^\circ \text{C}$ ). Следует иметь в виду, что температура вспышки снижается при уменьшении атмосферного давления, что необходимо учитывать при расположении экстракционных производств высоко над уровнем моря. Разбавитель должен быть нетоксичен и малорастворим в водной фазе, хотя его потери с водной фазой в большой степени являются следствием механического уноса. Разбавитель не должен вступать в химические реакции с экстрагентом и экстрагирующимся соединением, что могло бы привести к снижению извлечения, и не должен взаимодействовать с материалом экстракционного оборудования. Применение разбавителя влияет на степень идеальности органической фазы вследствие возрастания энтропии раствора из-за смешения молекул различных размеров и вследствие наличия вандервальсовых сил взаимодействия между молекулами, однако эти два эффекта (отрицательная неидеальность в первом случае и положительная неидеальность во втором) обычно взаимно компенсируются, что приводит к слабой зависимости коэффициента распределения от природы разбавителя.

Хорошими разбавителями являются алифатические, ароматические, нафтенновые углеводороды. В качестве разбавителя экстрагентов нередко используют гидрированный керосин (керосиновая фракция разгонки нефти с  $t_{\text{кип}} = 170-210^\circ \text{C}$  после гидрирования для перевода непредельных соединений в предельные). Гидрированный керосин в воде практически нерастворим,  $t_{\text{кип}} = 170-240^\circ \text{C}$ , плотность  $0,74 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $0,3-0,5 \text{ сП}$ . Получил распространение также разбавитель с коммерческим названием РЖ-3. Он представляет собой смесь углеводородов следующего состава, мас. %:

- парафиновые углеводороды — 50;
- ароматические углеводороды — 2,0–2,5;
- нафтенновые углеводороды — 48–47,5.

РЖ-3 получают глубоким гидрированием керосинового дистиллята при давлении 260–300 атм над катализатором Al-NiS-WS. РЖ-3 при 20°С имеет плотность не выше 0,81 г/см<sup>3</sup> и кинематическую вязкость не более 3,0 мм<sup>2</sup>/с. Температура вспышки в закрытом тигле — не ниже 80°С. Этот разбавитель по степени воздействия на организм человека относится к малотоксичным продуктам. Из зарубежных аналогов по физическим свойствам к РЖ-3 близки разбавители с коммерческими названиями Escaid 100 и Isopar M.

К алифатическим разбавителям относятся разбавители группы РЭД. РЭД — коммерческое название смеси алканов, практически не содержащих ароматических примесей. Например, в РЭД-2 содержание n-алканов C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> и выше — порядка 98%, массовая доля ароматических углеводородов — не более 0,16%. Зарубежный аналог — Escaid 110.

Важнейшее требование к разбавителю — высокая температура вспышки паров. Следует иметь в виду, что температура вспышки зависит от атмосферного давления, которое в значительной степени определяется высотой расположения объекта над уровнем моря. Например, если при атмосферном давлении 1 атм алифатический углеводород типа керосина характеризуется температурой вспышки 36°С, а Escaid 110 — 56°С, то на высоте около 3000 м, где атмосферное давление составляет 0,66 атм, температура вспышки керосина снижается до 31°С, а разбавителя Escaid 110 — до 50°С.

Вязкость нефтяных сульфоксидов (НСО) может иметь значения от нескольких до 100 мПа·с и более. Сульфоксиды с вязкостью до 10 мПа·с целесообразно использовать без разбавителей. НСО с большой вязкостью применяют в сочетании с разбавителями, при концентрации НСО не выше 40%. В качестве разбавителя используют керосин, полиалкилбензол (ПАБ).

Такие экстрагенты, как метилизобутилкетон (МИБК) и циклогексанон (ЦГН), используются без разбавителей. Плотность МИБК 0,804 г/см<sup>3</sup>, а ЦГН — 0,948 г/см<sup>3</sup>, вязкость первого — 0,55 мПа·с, а второго — 2,8 мПа·с. Однако оба эти экстрагента хорошо растворимы в воде (17 г/л МИБК и 57 г/л ЦГН), что приводит к большим потерям экстрагента с водной фазой. Помимо этого, они характеризуются низкой температурой вспышки (в закрытом сосуде 47°С для ЦГН и 15,6°С для МИБК), причем МИБК отличается от ЦГН в семь раз более высокой скоростью парообразования и принадлежит к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) II разряда, опасным при комнатной температуре.

Следует упомянуть также возможность использования в качестве разбавителя сверхкритических флюидов (СКФ), т. е. веществ в агрегатном состоянии, промежуточном между жидкостью и газом. В такую форму агрегатного состояния вещества переходят при достижении определенных температуры и давления (критических) и сохраняют это состояние при температуре и давлении выше критических. Сверхкритическое состояние возможно для большинства жидких и газообразных веществ, если данное вещество не разлагается при критической температуре. Внешне СКФ схожи с жидкостью и имеют плотность, близкую к плотности жидкостей, но их вязкость и сжимаемость близки к вязкости и сжимаемости газов. СКФ являются хорошими растворителями.

Сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) получили разнообразное применение начиная с 1980-х гг. вследствие ужесточения экологических требований и благодаря созданию аппаратуры, позволяющей получать СКФ для широкого использования. Преимущество технологии — отсутствие токсичных сбросов и возможность многократного использования растворителя путем рециркуляции, т. е. переводом его из газообразной формы в состояние флюида и обратно. По сравнению с веществом в жидком состоянии СКФ характеризуются значительно более высоким коэффициентом диффузии (табл. 17).

Таблица 17. Некоторые свойства газов, жидкостей и сверхкритических флюидов

Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, Па·с	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с
Газ	$\sim 10^{-3}$	$(0,5-3,5) \cdot 10^{-4}$	0,01–1,0
Сверхкритический флюид	0,2–0,9	$(0,2-1,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,1-3,3) \cdot 10^{-4}$
Жидкость	0,8–1,5	$(0,3-2,4) \cdot 10^{-2}$	$(0,5-2,0) \cdot 10^{-5}$

В качестве СКФ наиболее широко (в 90% всех технологий) применяется сверхкритический CO<sub>2</sub> (СК-CO<sub>2</sub>). Преимущества CO<sub>2</sub> перед другими возможными исходными веществами для получения СКФ состоят в том, что его легко перевести в сверхкритическое состояние ( $T_{кр} = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_{кр} = 73$  атм); он инертен, нетоксичен, взрывопожаробезопасен, дешев и доступен. CO<sub>2</sub> является составной частью атмосферного воздуха, следовательно, не загрязняет окружающую среду. CO<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии по физическим свойствам приближается к алифатическим углеводородам (гексану или изооктану), поэтому может быть хорошим растворителем для широкого круга органических соединений. Так, при давлении 100 атм и температуре 30°С в 1 л СК-CO<sub>2</sub> растворяется 1,3 моль ТБФ. Растворимость воды в СК-CO<sub>2</sub> составляет 0,05–0,3 об.%. Равновесная водная фаза имеет значение pH = 2,8.

В настоящее время СКФТ нашли наиболее широкое применение в фармацевтической промышленности в производстве косметических и парфюмерных изделий, для очистки полимерных соединений от мономеров. Перспективным представляется применение СКФ в радиохимии, где СК-CO<sub>2</sub> предлагается использовать с добавками органических экстрагентов для извлечения в фазу флюида комплексных соединений радиоактивных веществ с экстрагентом. Этот прием может быть использован для удаления радиоактивных загрязнений со спецодежды (сверхкритическая химчистка). Несмотря на достаточно сложное оборудование, необходимое для получения СКФ, подобные методы наиболее близки современной тенденции «зеленой» химии, которая подразумевает использование технологических приемов, обеспечивающих максимально бережное отношение к окружающей среде.

### Кинетика экстракции

При контакте двух жидких фаз, которые содержат растворенное вещество в таких концентрациях, что их соотношение не соответствует коэффициенту распределения, растворенное вещество будет перераспределяться между фазами до выравнивания его химического потенциала. При этом происходит массоперенос из одной фазы в другую через границу раздела фаз (ГРФ).

Существуют два способа переноса массы — молекулярная и конвективная диффузия. Молекулярная диффузия может быть единственным способом массопередачи лишь в идеализированных условиях. При наличии движения фаз массопередача всегда осуществляется путем и молекулярного (диффузионного), и конвективного переноса.

Пограничный слой между двумя фазами — область резкого изменения концентрации распределяемого вещества. Согласно самой простой модели массопередачи, двухплочной, сопротивление массопереносу в каждой из жидких фаз происходит в тонкой пленке, примыкающей к ГРФ со стороны каждой из фаз. Предполагается, что турбулентность возле этой пленки резко прекращается и конвективные потоки из глубины перемешиваемой фазы в пленку не проникают. Массопередача в указанных пленках осуществляется вследствие квазистационарной молекулярной диффузии.

Двухплочная модель массопередачи, развитая Уолтером Уитменом, возникла как аналогия предложенных Вальтером Нернстом представлений о растворении твердых тел. Двухплочная модель основана на четырех допущениях:

- предполагается, что изменение концентраций извлекаемого компонента происходит лишь в тонких пленках, непосредственно прилегающих к границе раздела фаз, а в объеме каждой фазы концентрация одинакова благодаря перемешиванию;
- равновесие на межфазной границе устанавливается мгновенно;
- профиль концентраций в пленках линейен, следовательно, массопередача стационарна;
- массоперенос в пленках осуществляется только путем молекулярной диффузии.

Движущей силой диффузии выступает градиент химического потенциала, возникающий при отсутствии термодинамического равновесия в системе. Поскольку определение градиентов химического потенциала в настоящее время считается весьма сложной задачей, расчет потоков массы производится в предположении, что движущей силой процесса диффузии является градиент концентраций.

На рисунке 72 показана схема изменения концентраций на границе раздела фаз.  $\delta$  — толщина диффузионного пограничного слоя (область резкого изменения концентрации вещества). В жидкостях величина  $\delta$  равна 0,10–0,15 доли толщины гидродинамического пограничного слоя.

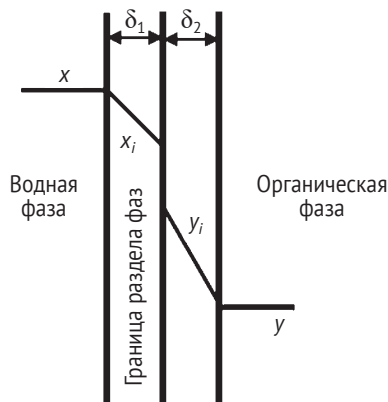


Рис. 72. Схема изменения концентрации на границе раздела фаз:  
 $x$  — концентрация распределяемого вещества в водной фазе;  $y$  — в органической

Межфазный поток  $j$  — это количество вещества, переносимое в единицу времени через единицу поверхности. Количество вещества  $M$ , переносимое в единицу времени из фазы, отдающей распределяемое вещество, к поверхности раздела фаз (или от поверхности раздела фаз в фазу, в которую вещество переходит), пропорционально межфазному потоку  $j$ , поверхности раздела фаз  $s$  и времени  $\tau$ :

$$M = j \cdot s \cdot \tau.$$

Межфазный поток  $j$  можно выразить следующим образом:

$$j = \beta_x(x - x_i) = \beta_y(y_i - y),$$

где  $\beta_x$  и  $\beta_y$  — коэффициенты массоотдачи;  $x_i$  и  $y_i$  — граничные концентрации в водной и органической фазах соответственно.

Из этого следует:

$$\begin{aligned} x - x_i &= j \cdot 1/\beta_x; \\ y_i - y &= j \cdot 1/\beta_y. \end{aligned}$$

Условие равновесия на границе  $y_i = Dx_i$ , где  $D$  — коэффициент распределения. Умножим левую и правую части уравнения на  $D$ :

$$D \cdot x - D \cdot x_i = D \cdot j \cdot 1/\beta_x.$$

Прибавим к левой части равенства выражение  $(y_i - y)$ , а к правой —  $j \cdot 1/\beta_y$ :

$$\begin{aligned} D \cdot x - y &= j(1/\beta_y + D/\beta_x), \\ y_i - y &= j \cdot 1/\beta_y. \end{aligned}$$

Тогда

$$j = (D \cdot x - y) / (1/\beta_y + D/\beta_x).$$

Если  $D = \text{const}$ , то  $Dx = y^*$ , где  $y^*$  — концентрация в органической фазе, равновесная с концентрацией  $x$  в водной. Следовательно,

$$j = k_y (y^* - y),$$

где

$$k_y = 1 / (1/\beta_y + D/\beta_x),$$

$k_y$  — коэффициент массопередачи по органической фазе.

Величина, обратная коэффициенту массоотдачи,  $1/\beta$ , называется фазовым сопротивлением. Из равенства следует уравнение аддитивности фазовых сопротивлений:

$$1/k_y = 1/\beta_y + D/\beta_x.$$

Аналогично можно вывести выражение для потока через коэффициент массопередачи по водной фазе:

$$j = k_x (x - x^*),$$

где  $x^*$  — концентрация, равновесная с  $y$ .

Тогда

$$k_x = 1 / (1/\beta_x + 1/(D\beta_y)).$$

Уравнение аддитивности фазовых сопротивлений:

$$1/k_x = 1/\beta_x + 1/D\beta_y.$$

Если при равновесном распределении вещество предпочтительно находится в одной из жидких фаз, то главное сопротивление массопереносу сосредоточено в другой фазе.

Согласно 1-му закону Фика в каждой из приграничных пленок

$$j = -D \cdot dC/dx,$$

где  $D$  — коэффициент молекулярной диффузии;  $C$  — концентрация;  $x$  — координата в направлении потока диффузии.

Межфазный поток при стационарной молекулярной диффузии для схемы, изображенной на рисунке 72, можно выразить как

$$j = D_1(x - x_i)/\delta_1 = D_2(y_i - y)/\delta_2.$$

Величина  $D/\delta$  является коэффициентом массоотдачи  $\beta$ .

При диффузии в гомогенной среде разбавленного раствора коэффициент  $D$  — величина практически постоянная. В гетерогенной системе жидкость–жидкость его значение изменяется при переходе из одной фазы в другую.

Коэффициент диффузии зависит от свойств диффундирующего вещества и среды, в которой происходит диффузия, а также от температуры и давления. Теоретический расчет коэффициента диффузии в жидкости сложен. Уравнения для расчета коэффициента диффузии применимы только для очень

разбавленных растворов, в которых отсутствует взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Как правило, коэффициент диффузии определяют экспериментально. В жидкости с вязкостью, близкой к вязкости воды, он имеет порядок  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Согласно двухпленочной теории коэффициенты массоотдачи в фазах должны быть пропорциональны коэффициентам диффузии в первой степени, что не соответствует экспериментальным данным, согласно которым они пропорциональны  $D^{0,5-1,0}$ .

Для устранения противоречия двухпленочной теории предложено много моделей массопередачи. По одной из них массопередача осуществляется в результате нестационарной молекулярной диффузии, многократно повторяющейся за время продвижения капли в сплошной фазе. В другой предполагается, что массопередача происходит вследствие нестационарной турбулентной диффузии. Наконец, популярна модель, согласно которой массопередача осуществляется турбулентными вихрями, при этом реализуется комбинация стационарного процесса турбулентной диффузии и нестационарного процесса молекулярной диффузии.

Однако наиболее строгое описание процесса массопередачи возможно лишь при учете реальной структуры потоков возле границы раздела фаз. Такой подход обеспечивает физико-химическая гидродинамика. Установлено, что массопередача полностью определяется законом затухания турбулентных пульсаций в вязком подслое.

Несмотря на упрощенность двухпленочной модели, кинетику массопередачи при экстракции можно в первом приближении изучать в диффузионных ячейках с перемешиванием в каждой фазе и сохранением плоской границы раздела фаз. Диффузионная ячейка позволяет изучать массопередачу в таких условиях, когда площадь межфазной поверхности поддается простому определению, что позволяет на основании кинетических данных рассчитать коэффициенты массопередачи по любой из фаз. Кинетику массопередачи в ячейках изучают, измеряя концентрацию вещества в фазах в процессе экстракции. При экстракции неорганических веществ полученные кинетические кривые обычно изображают в полулогарифмических координатах:  $\lg(1 - E) = f(t)$ , где  $E = C_t/C^*$ ,  $C_t$  и  $C^*$  — текущая и равновесная концентрации экстрагируемого вещества в извлекающей фазе, соответственно.

По тангенсу угла наклона полученной зависимости определяют коэффициент массопередачи  $k$ . Основанием для такой процедуры служит зависимость

$$\lg(1 - E) = -k \cdot a \cdot t,$$

полученная после интегрирования уравнения

$$dc_t/dt = k \cdot a \cdot (C^* - C_t),$$

в предположении постоянства коэффициента распределения и при начальной концентрации вещества в извлекающей фазе, равной нулю. В этих уравнениях  $a$  — удельная межфазная поверхность, площадь межфазной поверхности, отнесенная к единице объема извлекающей фазы.

Процесс жидкостной экстракции обычно проводят так, что одна фаза диспергирована в другой. Закономерности переноса вещества в перемешиваемых системах гораздо сложнее, чем в неперемешиваемых. Двухфазная модель в этом случае применима к мелким каплям ( $< 0,5$  мм), внутри которых не происходит перемешивания. Если же не очень мелкие капли дисперсной фазы перемещаются внутри сплошной фазы с определенной скоростью, то, благодаря силам сцепления между жидкостями, внутри капли возникают циркуляционные потоки, перемешивающие внутренний раствор и увеличивающие массоперенос. Особо большие капли могут осциллировать, что также приводит к перемешиванию внутри капли. В инженерных расчетах, как правило, используются относительно простые модели, в которых в конечные математические уравнения введены эмпирические параметры.

При экстракции неорганических веществ почти всегда имеет место химическое взаимодействие извлекаемых компонентов с экстрагентом, поэтому массопередача сопровождается химическими реакциями. Если экстракция сопровождается химической реакцией, в выражение для  $k$  должна войти и химическая составляющая, например, для коэффициента массопередачи по органической фазе и реакции первого порядка

$$1/k_y = 1/\beta_y + D/\beta_x + 1/k_{\text{хим}},$$

где  $k_{\text{хим}}$  — константа скорости прямой химической реакции.

В зависимости от соотношения константы скорости реакции и коэффициентов массоотдачи режим экстракции может быть диффузионным, если  $k_{\text{хим}} \ll \beta$ , кинетическим, если  $k_{\text{хим}} \gg \beta$ , и смешанным. В диффузионном режиме зона реакции становится настолько узкой, что ее практически можно отождествить с поверхностью раздела фаз. Скорость экстракции зависит от интенсивности перемешивания и величины межфазной поверхности. В кинетическом режиме медленная химическая реакция может происходить в объеме фаз или на границе раздела. Если реакция протекает равномерно по всему объему фазы, то скорость экстракции не зависит ни от интенсивности перемешивания, ни от поверхности фазового контакта. Интенсификация процесса возможна только за счет ускорения химической реакции или увеличения объема реакционной фазы. Если реакция осуществляется на поверхности, то для описания массопереноса, осложненного химической реакцией, необходимы сведения о ее локализации. Обычно двухфазная экстракционная система характеризуется определенной взаимной растворимостью фаз, поэтому зона реакции располагается не непосредственно на ГРФ, а распространяется несколько вглубь одной или обеих фаз. При экстракции в кинетическом режиме с поверхностными реакциями скорость экстракции зависит от поверхности фазового контакта.

Кинетический режим экстракции подтверждается ускорением в 2–3 раза при подъеме температуры на  $10^\circ\text{C}$ . Однако следует иметь в виду, что и в диффузионном режиме скорость массопереноса может возрасти при повышении температуры вследствие увеличения коэффициентов диффузии, снижения межфазного натяжения и, особенно, уменьшения вязкости. Доказательством



того, что скоростью определяющей стадии является химическая реакция, может служить отсутствие зависимости от типа эмульсии («вода в масле» или «масло в воде», что указывает на то, какая фаза, органическая или водная, при перемешивании является дисперсной и какая — сплошной), который варьируется изменением отношения объемов органической и водной фаз. При кинетическом режиме инверсия фаз, сплошной и дисперсной, не влияет на скорость экстракции при одинаковом времени и постоянстве скорости перемешивания.

В переходном режиме зона объемной реакции располагается возле границы раздела фаз. Ширина этой зоны, а вместе с ней и скорость экстракции, определяется как скоростью диффузии, так и скоростью реакции.

В технологии редких металлов обычно применяют такие экстракционные системы, в которых скорость химических реакций очень велика. Время релаксации реакции (установления равновесия) гораздо меньше времени релаксации диффузионного процесса. Такие экстракционные процессы определяют как проходящие в диффузионном режиме, так как скорость процесса определяется процессами диффузии.

Встречаются, однако, экстракционные системы с медленной химической реакцией; в этом случае скорость экстракции определяется химической реакцией, и процессы протекают в кинетическом режиме. Например, скорость экстракции катионов большинства металлов фосфорорганическими кислотами велика. Однако ионы алюминия, бериллия, железа экстрагируются в них медленно.

### Состояние границы раздела фаз

Теоретически граница раздела фаз — это идеально однородная поверхность, вдоль которой свободно передвигаются адсорбированные молекулы. При взаимодействии могут происходить реакции типа  $SS$  (реакция между адсорбированными на поверхности молекулами) или  $SV$  (реакция между молекулами на поверхности и молекулами в объеме). Реально же на ГРФ происходят следующие явления:

- 1) образование конвективных потоков из-за различия в теплотах растворения реагирующих веществ и продуктов реакции;
- 2) межфазная турбулентность из-за изменения межфазного натяжения в различных точках ГРФ вследствие возникновения на ГРФ градиента концентраций (эффект Марангони);
- 3) блокировка ГРФ поверхностно-активными веществами (ПАВ); в ряде случаев при экстракции большую роль играют процессы сорбции и десорбции поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз; поверхностно-активными веществами могут быть как примеси, так и сами экстрагенты и экстрагируемые вещества, поэтому иногда истинное равновесие достигается при относительно спокойном перемешивании фаз, а при очень интенсивном — нет, так как после расслаивания поверхностно-активные вещества не успели прийти в состояние равновесия;
- 4) образование структурно-механического барьера (СМБ).

Адсорбция некоторых веществ на границе раздела фаз может приводить к образованию поверхностных слоев, резко изменяющих свойства ГРФ. Такие слои могут играть роль структурно-механических барьеров, замедляющих коалесценцию капель и расслаивание экстракционных эмульсий. Это явление наблюдается при экстракции многовалентных элементов, склонных к гидролизу и гидролитической полимеризации, а также для растворов, содержащих взвеси, коллоидные частицы и высокомолекулярные ПАВ. В этих случаях образуются межфазные пленки, обладающие повышенной вязкостью или даже механической прочностью. Их толщина достигает  $10^{-4}$  см.

При массопередаче с поверхностными реакциями образование СМБ оказывает сильное влияние на кинетику экстракции. При проведении эксперимента в диффузионной ячейке с перемешиванием, где массоперенос происходит через малообновляющиеся поверхности, резко снижается скорость экстракции задолго до достижения равновесия; при увеличении концентрации металла в водной фазе уменьшаются коэффициенты массопередачи; резко уменьшается скорость экстракции других ионов в присутствии металла, склонного к образованию межфазных пленок. При экстракции в эмульсионном режиме, когда поверхность обновляется, коэффициенты массопередачи увеличиваются, хотя полностью эффект снижения скорости экстракции не исчезает.

Исследование кинетики экстракции позволяет определить пути интенсификации процесса извлечения, а также получить информацию о механизме химических реакций, сопровождающих массопередачу, и о возможности использовать кинетические факторы для разделения методом экстракции близких по свойствам элементов.

### **Коллоидно-химические свойства экстрагентов и экстрагируемых соединений**

#### ***Образование обратных мицелл***

Многие экстрагенты и особенно экстрагируемые соединения характеризуются определенной дифильностью, т. е. присутствием в одной и той же молекуле полярной и неполярной частей. Дифильность структуры определяет поверхностную активность соединений. На рисунке 73 схематически показано расположение молекул оксиоксима и его медной соли на плоской границе раздела фаз, когда органическая фаза тяжелее водной.

В сильно неполярных средах полярные группы дифильных молекул становятся лиофобными, в результате формируются агрегаты, в которых ядро образовано полярными группами, например, обратные мицеллы, что характерно для экстракции с использованием кислых фосфорорганических соединений. Мицеллообразование в неводных средах, как правило, является результатом действия сил притяжения между полярными группами соединений и взаимодействия углеводородных радикалов с растворителем. Дифильные соединения участвуют в серии последовательно-параллельных процессов ассоциации,

т. е. имеет место процесс ступенчатого агрегирования с плавной непрерывной зависимостью большинства физических свойств неводных растворов от концентрации дифильных веществ.

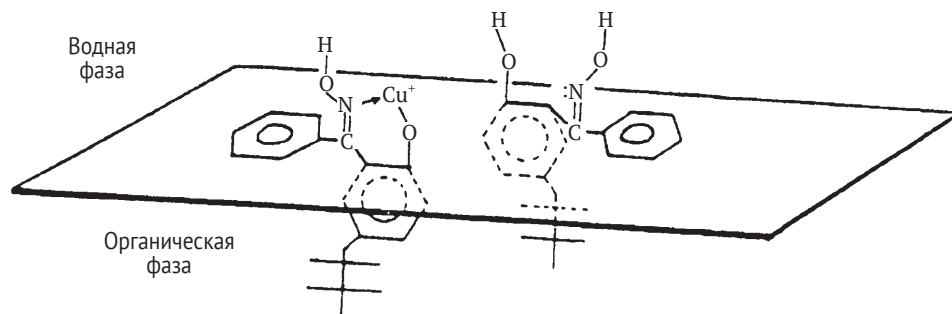


Рис. 73. Расположение молекул оксиосима и его медной соли на границе раздела фаз

Образование обратных мицелл солями Д2ЭГФК схематически показано на рисунке 74.

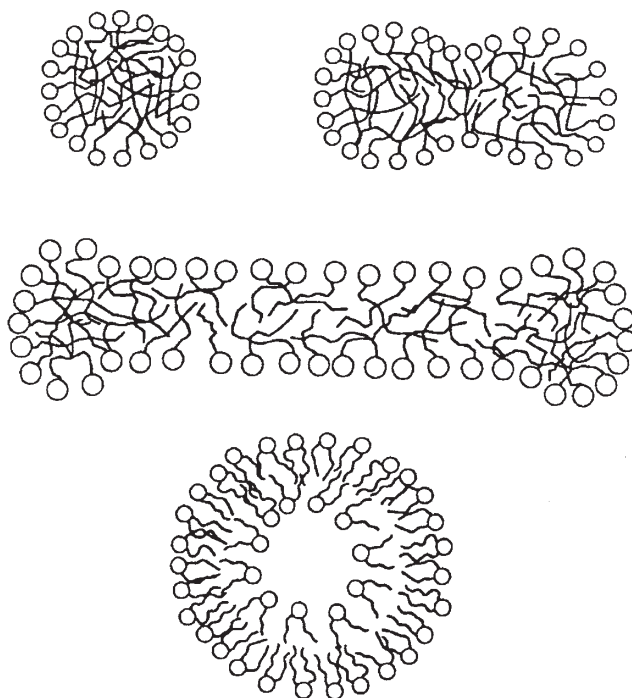


Рис. 74. Образование обратных мицелл солями Д2ЭГФК

В зависимости от условий в органической фазе могут образовываться различные типы коллоидных структур. На рисунке 75 показана структура обратной мицеллы, образовавшейся при экстракции железа в Д2ЭГФК из водного раствора с  $\text{pH} > 2$ , и везикулы (многослойной мицеллы), образовавшейся при экстракции из водного раствора с  $\text{pH} < 1$ .

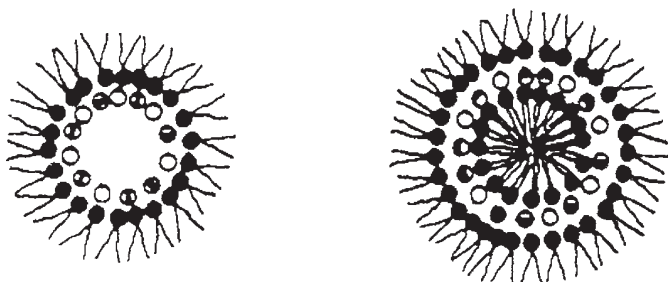


Рис. 75. Структура обратной мицеллы и везикулы

В органических растворителях, не содержащих воду, ЧАС ассоциированы в агрегаты и сольватированы молекулами растворителя. С увеличением содержания воды в органическом растворе наблюдается снижение степени ассоциации: взаимодействие ассоциатов с водой приводит к разрушению ассоциатов, однако полное разрушение ассоциатов ЧАС не происходит даже при  $a_w = 1$ . При ФОК вода может сольбилизоваться внутри обратной мицеллы. Так, в 0,5 моль/л растворе натриевой соли Д2ЭГФК в гептане, содержащем 0,17 моль/л воды, присутствуют сферические мицеллы со средним числом агрегации, равным 12, имеющие водное ядро с радиусом 104 нм.

Молекулы нейтральных экстрагентов имеют относительно небольшие дипольные моменты. Диэлектрическая проницаемость нейтральных фосфорорганических экстрагентов находится в пределах 5–20, поэтому НФОС образует агрегаты с низкими значениями чисел ассоциации. Однако экстрагируемые комплексы НФОС-кислота, характеризующиеся высокой дифильностью, сильно склонны к ассоциации. Комплекс ТБФ:кислота = 1:1 ведет себя аналогично таким катионным ПАВ, как протонированные амины, образующие обратно-мицеллярные структуры.

Под «мицеллярной» экстракцией подразумевают вхождение экстрагируемого компонента в состав образовавшегося в органической фазе агрегата, независимо от того, находится ли экстрагируемый компонент в составе оболочки мицеллы в виде соединения с экстрагентом или в водном ядре мицеллы вследствие растворения именно в воде.

Наличие синергетного эффекта при использовании смеси нейтрального и кислого фосфорорганических экстрагентов в ряде работ объясняется мицеллярной экстракцией. Так, для системы ТБФ–ДБФК (дибутилфосфорная кислота) в *n*-додекане при экстракции микроколичеств  $D_y$  из 0,2 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> смесью

этих экстрагентов с общей концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> синергетный эффект проявился при концентрации ТБФ 0,25 моль/дм<sup>3</sup>. При этом в органической фазе образуются частицы максимального размера (до 100 Å), что было показано методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Одновременно в органической фазе увеличивается содержание воды. Корреляция между размером частиц в органической фазе, определенным методом малоуглового рассеяния нейтронов и синергизмом была также обнаружена для экстракционной системы Д2ЭГФК–ТОФО. Предполагается, что в органической фазе образуются обратные мицеллы, содержащие во внутреннем ядре воду, что приводит к мицеллярной экстракции металла.

### *Образование третьей фазы в процессе экстракции*

При использовании в экстракционных процессах различных экстрагентов и разбавителей в ряде случаев было обнаружено расслаивание органической фазы на две составляющие с четкой границей раздела фаз между ними. Это явление получило название «образование третьей фазы». Обычно появление третьей фазы нежелательно, поскольку существующая экстракционная аппаратура рассчитана на работу в области двухфазных систем. Для предотвращения образования третьей фазы используют модификаторы — добавки сольватирующих реагентов: октанол, изодеканол, нонилфенол, трибутилфосфат.

Образование третьей фазы наиболее часто наблюдается при экстракции кислот и металлов алкиламинами и солями ЧАО, для которых характерна значительная полярность образующихся соединений и их ассоциация в малополярных органических жидкостях. Предполагается, что одна из образовавшихся органических фаз представляет собой соли аминов или ЧАО, имеющие ограниченную растворимость в разбавителях, тогда как вторая органическая фаза является чистым разбавителем. Отсутствия расслаивания органической фазы на две в подобных системах добиваются применением подходящих разбавителей или добавкой в органическую фазу модификаторов — 5–15 % спиртов с длинной прямой цепью или трибутилфосфата.

В отличие от других минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>) при экстракции растворами трибутилфосфата в алифатических разбавителях HNO<sub>3</sub> даже при высокой концентрации кислоты третья фаза не образуется. Расслаивание органической фазы в системе 20 % ТБФ–HNO<sub>3</sub> наблюдалось только при использовании раствора азотной кислоты с концентрацией 17,5 моль/дм<sup>3</sup>. Образование третьей фазы при более низкой кислотности водной фазы происходит при наличии в последней экстрагируемого металла (например, Th, U, Pu, Zr). Оказалось, что третью фазу можно использовать для концентрирования в ней металла, а также для получения мезопористых и наноразмерных порошков оксида циркония. Таким образом, явление расслаивания органической фазы не всегда является негативным.

Исследования образования третьей фазы при экстракции металлов в ТБФ были посвящены, прежде всего, нахождению предельной концентрации металла (LOC — limiting organic concentration) в органической фазе, при превышении которой органическая фаза расслаивается на две органические жидкости. Практически во всех системах при экстракции в 30 % ТБФ LOC снижается с ростом кислотности водной фазы.

В присутствии в системе разбавителей ароматического ряда третья фаза, как правило, не образуется, тогда как увеличение длины углеводородной цепочки разбавителя алифатического ряда способствует не только самому появлению третьей фазы, но и расширяет границы существования трехфазной экстракционной системы. Так, область расслоения в системах с редкоземельными элементами (III) зависит от длины углеродной цепочки разбавителя и уменьшается в ряду: тетрадекан > декан > гексан.

При экстракции циркония из 7,5 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> в 40 % ТБФ и соотношении O : B = 1 : 1 в ряду октан–декан–додекан–парафин объем выделившейся третьей фазы уменьшается и составляет соответственно 62–52–45–44 %. Добавки соединений ароматического ряда (бензол, толуол, ксилол) или длинноцепочечных спиртов приводили к монотонному увеличению LOC в системе Th(IV)–HNO<sub>3</sub>–ТБФ и немонотонному увеличению LOC в системе Pu(IV)–HNO<sub>3</sub>–ТБФ.

При кислотности 6–8 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> объем выделившейся третьей фазы в системе Zr–HNO<sub>3</sub>–ТБФ–октан (декан) находится в линейной зависимости от исходной концентрации ТБФ в интервале 20–50 %, дальнейшее увеличение концентрации ТБФ приводит к исчезновению второй органической фазы сначала в системе с октаном, а затем в системе с деканом (при концентрации ТБФ 70 % в наличии только одна органическая фаза).

При одинаковой кислотности и разной исходной концентрации ТБФ, но при использовании одинакового разбавителя составы тяжелых органических фаз схожи, причем при пороговой концентрации циркония третья фаза независимо от исходной концентрации ТБФ выделяется в таком объеме, что концентрация экстрагента в ней составляет ~60 об. %.

С ростом температуры вероятность появления третьей фазы уменьшается. Обычно влияние температуры на LOC описывают зависимостью  $\log LOC$  от  $1/T$ . Для систем Me(IV)–ТБФ, где Me — Th, U, Pu, обнаружены линейные участки такой зависимости. Однако характер влияния температуры на LOC сложен, поскольку изменение температуры приводит не только к изменению растворимости сольватов металлов, но и к разнице коэффициентов активности и концентрации азотной кислоты в растворяющей фазе, что, в свою очередь, приводит к изменению полярности растворяющей среды.

На рисунке 76 представлены изотермы экстракции циркония в условиях образования третьей фазы в системе Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>–HNO<sub>3</sub>–ТБФ–РЭД-3. Концентрация металла в образовавшихся третьих фазах определена экспериментально, а концентрация металла в органической фазе для кривых с обозначениями 30, 40 и 60 % ТБФ рассчитана теоретически на весь (суммарный) объем органической фазы.

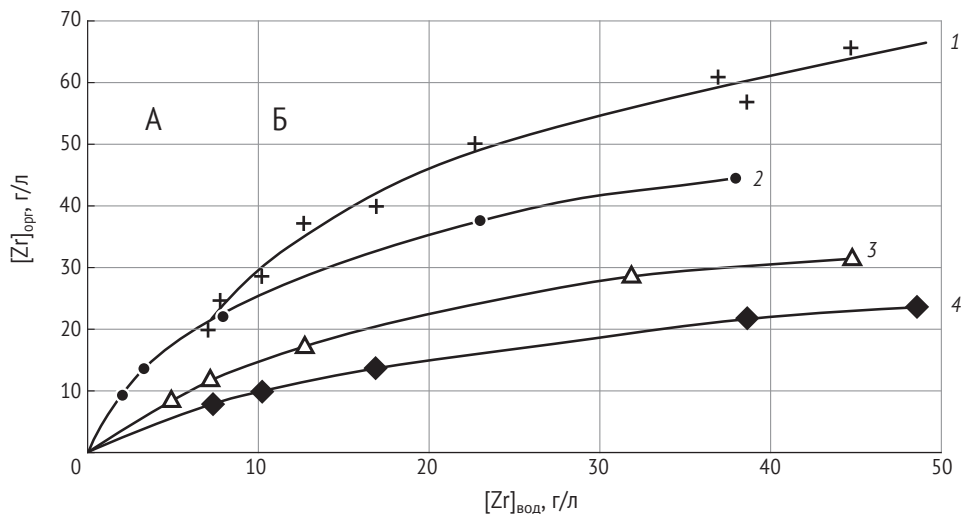


Рис. 76. Изотермы экстракции Zr при образовании третьей фазы:  
 1 — третья фаза для всех исходных [ТБФ]; 2 — 60% ТБФ<sub>исх</sub>;  
 3 — 40% ТБФ<sub>исх</sub>; 4 — 30% ТБФ<sub>исх</sub>

На рисунке 76 можно выделить две области: 1) область А, где увеличение исходной концентрации ТБФ приводит к увеличению содержания металла в органической фазе; 2) область Б, где точки, показывающие концентрацию металла в тяжелой органической фазе, для разных исходных концентраций ТБФ ложатся на одну кривую, тогда как концентрации циркония в пересчете на общий объем органической фазы отличаются (следует отметить, что содержание металла в легкой органической фазе настолько мало, что им можно пренебречь). Таким образом, при концентрации циркония в органической фазе, существенно превышающей ЛОС (область Б), концентрация металла в третьей фазе не зависит от исходной концентрации ТБФ, оказывающей влияние только на объемное отношение легкой и тяжелой органических фаз. Такой результат позволяет сделать предположение о том, что при переходе через ЛОС (граница областей А и Б) образовавшаяся тяжелая органическая фаза ведет себя как раствор экстрагента определенной концентрации (не зависящей от изменения исходной концентрации экстрагента), способный к экстракции циркония. Следует отметить, что верхняя органическая фаза, после расслаивания исходной на две составляющие, представляет собой разбавитель, содержащий только следы ТБФ и циркония.

Концентрация воды в органической фазе определяется концентрацией в ней кислоты, при этом образование третьей фазы не оказывает существенного влияния на поведение воды в органической фазе.

В опубликованных по третьей фазе работах нет однозначного подхода к причинам образования третьей фазы в экстракционных системах. Органическая фаза расслаивается вследствие большой положительной неидеальности

органического раствора разбавитель–сольват экстрагируемого соединения, которая, в свою очередь, может быть вызвана двумя причинами. Во-первых, такой причиной может быть какое-либо сильное взаимодействие между молекулами одного из компонентов, несвойственное разнородным молекулам (например, ориентационное взаимодействие между молекулами сольвата). Второй причиной большой положительной неидеальности системы может быть ограниченная взаимная растворимость сольвата и разбавителя.

В течение долгого времени преобладало мнение, что ответственной за появление третьей фазы является низкая растворимость экстрагируемых соединений в разбавителе, в частности, сольватов металлов при высокой концентрации минеральной кислоты в органической фазе. Однако в последние годы значительное внимание стали уделять коллоидно-химическому аспекту поведения неорганических соединений в органической фазе. Так, органическую фазу, содержащую экстрагируемые соединения, можно рассматривать как бинепрерывную микроэмульсию разбавителя и полярного соединения — сольвата экстрагируемого металла (или кислоты).

На рисунке 77 схематически показаны два возможных предельных состояния органической фазы: при низкой концентрации полярного соединения (сплошная органическая фаза, без расслаивания на две составляющие) существуют исходные мицеллы, в которых полярное ядро окружено неполярным разбавителем, т. е. обратные мицеллы (см. рис. 77, а); при высокой концентрации полярной жидкости (тяжелая органическая фаза — третья фаза) разбавитель и полярная жидкость образуют прямые мицеллы (см. рис. 77, б), в которых разбавитель находится во внутреннем пространстве мицеллы и окружен полярным соединением. Если гладкий постепенный переход системы из состояния 1 в состояние 2 невозможен, то система расслаивается на две несмешивающиеся фазы. Следовательно, третья фаза, представляющая собой практически только растворитель, выделяется в том случае, когда емкость обратных мицелл по отношению к разбавителю снижается до критического значения.

Инфракрасная спектроскопия экстрактов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  в ТБФ показала, что при образовании третьей фазы изменяется структура комплексного соединения циркония с ТБФ и  $\text{HNO}_3$ : в сплошной органической фазе присутствует соединение  $2\text{ТБФ} \cdot \text{H}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5]$ , а в третьей фазе —  $\text{ТБФ} \cdot \text{H}[\text{Zr}(\text{NO}_3)_5 \cdot \text{ТБФ}]$ . Возможно, две различные структуры характерны для прямой и обратной мицелл. В таком случае в сплошной органической и в третьей фазах можно ожидать различной степени агрегации частиц.

На рисунке 78 представлена зависимость среднего размера частиц в органической фазе, определенного методом динамического светорассеяния, от концентрации циркония в ней.

Видно, что наличие агрегированных частиц характерно уже для сплошной органической фазы, при этом рост концентрации циркония в ней приводит к увеличению размера частиц. Подобная закономерность наблюдается и для третьей фазы, но средний размер частиц в ней несколько больше, чем в сплошной органической фазе.



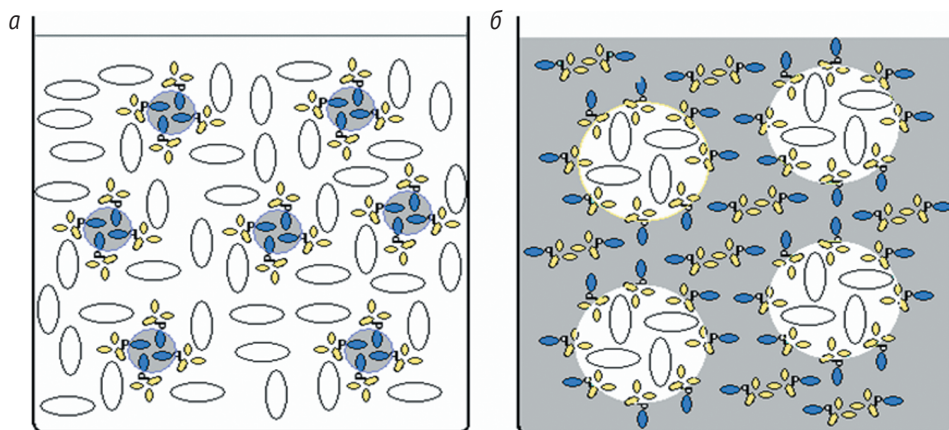


Рис. 77. Графическое представление органических растворов, состоящих из одинаковых компонентов в разных концентрациях

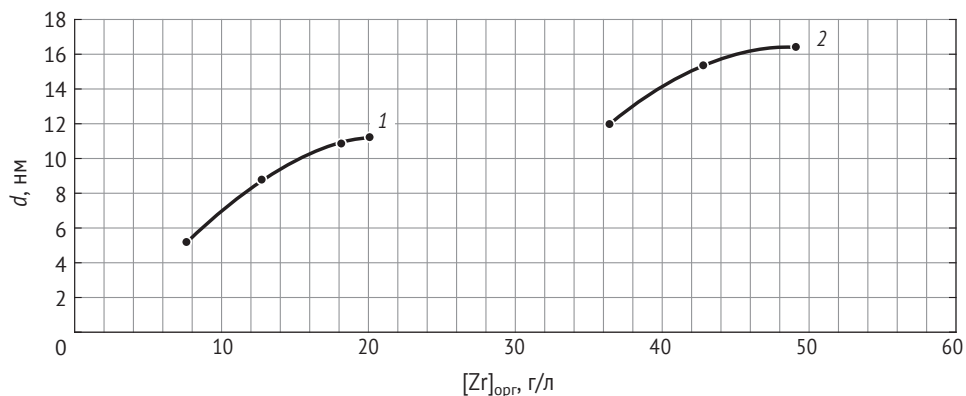


Рис. 78. Зависимость среднего размера частиц ( $d$ ) от концентрации Zr в органической фазе: 1 – сплошная органическая фаза; 2 – третья фаза

Обе зависимости представляют собой схожие по форме кривые, однако следует отметить, что зависимость среднего размера частиц от концентрации циркония для третьей фазы не является продолжением аналогичной зависимости для сплошной органической фазы, что служит косвенным подтверждением разной структуры цирконийсодержащих частиц, существующих в этих фазах. Можно предположить, что увеличение размера частиц связано с переходом от прямой мицеллы с полярным ядром к обратной мицелле с ядром, заполненным разбавителем. Образование подобных мицелл приводит к ограниченной растворимости разбавителя в фазе экстракта и к выделению нерастворившейся части в виде отдельной органической фазы. В этом случае появление третьей фазы связано не с плохой растворимостью экстрагируемого соединения в разбавителе, а с ограниченной растворимостью разбавителя в полярном экстракте.

### Практическое применение экстракции. Требования, предъявляемые к экстрагенту

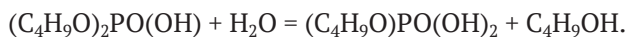
1. *Экстракционная способность* должна быть достаточно высокой, но не чрезмерной, чтобы не затруднять реэкстракцию из органической фазы.

2. *Селективность по отношению к целевому извлекаемому компоненту.* Как было показано, селективность зависит не только от природы экстрагента, но и от природы извлекаемого компонента и состава водной фазы.

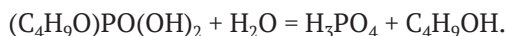
3. *Химическая устойчивость.* В этом отношении широко применяемый трибутилфосфат не является оптимальным. При каталитическом действии минеральных кислот ТБФ подвергается необратимому процессу гидролиза. Процесс гидролиза включает в себя три стадии. На первой стадии образуется дибутилфосфорная кислота (ДБФК) и бутанол:



Следующая стадия — образование монобутилфосфорной кислоты и бутанола:



Далее происходит образование конечного продукта гидролиза — фосфорной кислоты, также с одновременным выделением бутанола:



Скорость первой стадии гидролиза наиболее высока. Константа скорости реакции образования дибутилфосфорной кислоты в органической фазе примерно  $1,3 \cdot 10^{-6}$  моль<sup>-1</sup>·л·ч<sup>-1</sup>. Хотя это небольшое значение, тем не менее при длительной работе экстрагента в цикле происходит накопление дибутилфосфорной кислоты в заметных количествах. ДБФК энергично взаимодействует со многими катионами, образуя соли и, следовательно, загрязняя продукт. Некоторые соли ДБФК, например, дибутилфосфаты циркония, являются плохо растворимыми и весьма устойчивыми соединениями, забивающими экстракционную аппаратуру. Накопление осадков в экстракционной аппаратуре вызывает необходимость ее остановки и очистки. Кроме того, образование прочных комплексов некоторых металлов с продуктами гидролиза ТБФ приводит к затруднению реэкстракции и потере ценных компонентов. Для очистки трибутилфосфата от продуктов гидролиза обычно используют промывку органической фазы растворами соды (натриевые соли ДБФК растворимы в воде) или каких-либо комплексообразователей.

Фосфиноксиды не подвергаются кислотному гидролизу, поскольку не содержат алкоксильных радикалов. Нефтяные сульфоксиды при высокой кислотности легко разрушаются.

4. *Невысокая растворимость в водной фазе.* Потери экстрагента с водной фазой вносят вклад в себестоимость получаемого экстракционным способом продукта. Следует иметь в виду, что вклад в себестоимость будет тем ниже, чем более концентрированные по целевому компоненту используются растворы. Наличие растворенного или механически захваченного экстрагента в сбросных растворах недопустимо, так как экстрагенты в большей или меньшей степени являются токсичными веществами. Рассмотренные экстрагенты по степени токсичности располагаются примерно в такой ряд: карбоновые кислоты < фосфорорганические кислоты < нейтральные фосфорорганические экстрагенты < алкиламины < соли четвертичных аммониевых оснований.

ЧАС помимо токсичности отличаются высокой устойчивостью и сохраняются в течение длительного времени, не разлагаясь под действием природных факторов. Супрамолекулярные соединения также относятся к токсичным вследствие чрезвычайной прочности связи с элементами определенного размера. Поэтому сбросные растворы должны подвергаться специальной очистке от присутствующих в них следов растворителя.

5. *Физические свойства экстрагента.* Как правило, подходящей плотности и вязкости органической фазы для успешного расслаивания экстракционной эмульсии после перемешивания можно добиться, применяя растворители, о которых уже было сказано. Не разбавляют экстрагент в тех случаях, когда его вязкость и плотность достаточно сильно отличаются от плотности и вязкости водной фазы (метилизобутилкетон, циклогексанон) или при очень большой плотности водной фазы из-за высокой концентрации кислоты или солей.

Важный фактор, который необходимо учитывать, подбирая экстрагент, — эмульгируемость органической фазы. Например, высокой эмульгируемостью характеризуются натриевые соли карбоновых кислот. В таких случаях используют так называемое «ленивое» (не очень интенсивное) перемешивание фаз или неполную загрузку (использование емкости) экстрагента.