

ЛЕКЦИЯ
**СОСТАВИТЬ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИИ В ТЕТРАДЕ!!!ФОТО ЗАГРУЗИТЬ
В ЛИЧНЫЙ КАБИНЕТ СТУДЕНТА ОДНИМ ФАЙЛОМ**

**ТЕМА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИКА
ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ**

5.1 Общее понятие об экстракции

Среди гидрометаллургических методов, применяемых в цветной металлургии, особое место занимают *жидкостная экстракция* и *сорбция* как эффективные процессы разделения, концентрирования и очистки металлов.

Эти методы также широко используют при переработке нефти, для разделения ароматических и алифатических углеводородов, при получении различных лекарственных препаратов, в органическом синтезе, при очистке животных и растительных масел. Кроме того, ионообменные методы применяют для получения высокоочистой и умягченной воды, переработки промышленных сбросов с целью их обезвреживания, а также извлечения полезных компонентов. Ионообменные процессы широко применяют в аналитической химии и научных исследованиях.

Экстракция и ионный обмен обладают рядом *преимуществ* по сравнению с другими методами извлечения и разделения компонентов: высокая селективность и чистота разделения, простота аппаратного оформления, возможность осуществления непрерывного процесса и применения автоматизации. Многократность использования экстрагента или ионита обеспечивает их экономичность и перспективность.

Перечисленные преимущества открыли широкую дорогу методам экстракции и сорбции в промышленности.

В чем заключается *различие* этих двух эффективных гидрометаллургических методов? В основе экстракции лежит способность ионов металлов образовывать соединения с органическими веществами и растворимость этих соединений в органической и водной фазах, в то время как в основе сорбции – поверхностные явления. Это принципиальное различие дает возможность объяснить специфику извлечения веществ при экстракции и ионном обмене. Так, например, при экстракции большое значение имеет дегидратация ионов. Для ионообменной сорбции это важно с точки зрения размеров ионов.

Различие данных методов сказывается и на их кинетике.

Равновесие при экстракции достигается быстро при активном перемешивании фаз в результате дробления капель. При адсорбции перемешивание внутри зерен не происходит, скорость процесса определяется диффузией извлекаемого вещества в поры адсорбента.

До середины двадцатого века экстракция являлась второстепенным процессом нефтехимии, несравнимым по значению с ректификацией и

сорбцией. Второе рождение экстракции относится к началу 50-х годов, когда она была применена для извлечения металлов – урана и других компонентов ядерного топлива.

Постепенно выяснилось ее преимущества – высокая селективность, сравнительная простота аппаратного оформления, легкость регулирования многоступенчатого непрерывного процесса. Необходимо также отметить, что экстракция в большинстве случаев осуществляется при обычном давлении и температуре.

Начиная, с 60-х годов двадцатого столетия экстракция производит «революционный переворот в гидрометаллургии». Высокая избирательность экстракционного метода по отношению к извлекаемому целевому металлу позволяет вести процесс при малой продолжительности технологического цикла, сравнительно небольших энергетических затратах и расходах реагентов. В соответствии с этим становится возможной переработка бедного сырья, извлечение металлов из которого прежде считалось экономически невыгодным.

Экстракция в широком понимании представляет собой процесс избирательного извлечения вещества в жидкую фазу. Для любого вида экстракционного процесса важно, чтобы растворитель был газообразным, жидким или твердым.

Экстракцию газа жидкостью обычно называют **абсорбцией**.

Экстракция твердых веществ жидкими представляет собой **выщелачивание**.

Наконец, экстракция растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую носит название **жидкостной экстракции**, которая имеет большое значение для разделения и очистки металлов в технологии получения особо чистых элементов.

Таким образом, **жидкостная экстракция** – это процесс извлечения вещества, в частности ионов и соединений металлов, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой (рис. 5.1).

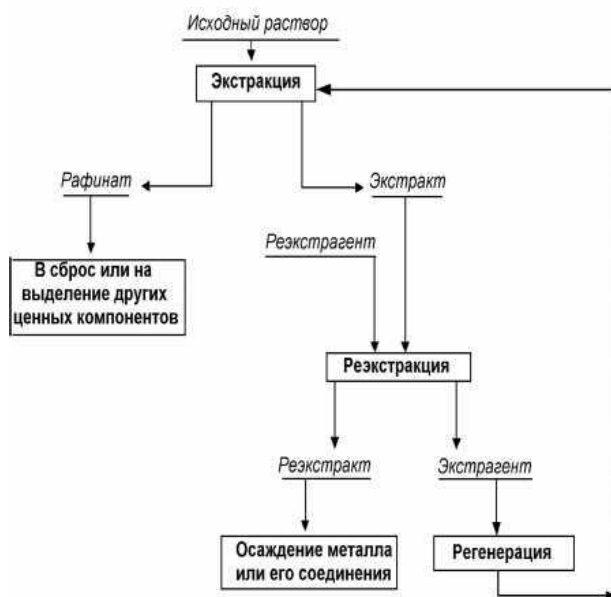


Рисунок 5.1 - Принципиальная схема экстракционного извлечения металла из раствора

Последующей операцией, называемой **реэкстракцией**, экстрагированный металл переводят из органической фазы в водный раствор, чем достигается концентрирование и очистка металла от примесей.

Органическая фаза обычно содержит органическое вещество (собственно **экстрагент**), образующее с извлекаемым металлом комплексные или солевые соединения, способные растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.

Иногда **экстрагентом** называют раствор органического реагента в разбавителе. **Разбавитель** – жидкое органическое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента (керосин, ксилол, хлороформ, толуол и др.). В случае, когда экстрагент является твердым веществом не растворяющимся в обычных разбавителях, для его перевода в жидкое состояние применяют специальные растворители (например, спирты).

В качестве реэкстрагирующих растворов (**реэкстрагентов**) используют растворы кислот, солей и их оснований. В результате **реэкстракции** обычно достигается и **регенерация экстрагента**, т. е. восстановление его первоначальной способности к экстрагированию.

Органическая и водная фазы после проведения экстракционной стадии называют соответственно **экстрактом** и **рафинатом**, а водный раствор после реэкстракции – **реэкстрактом**.

Для улучшения показателей экстракции в ряде случаев используют **высаливатели**, являющимися неорганическими веществами (обычно электролитами). Добавление в водный раствор высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

5.2. Классификация экстракционных процессов

Органические вещества, используемые при экстракции можно подразделить на две группы.

К первой относятся **нейтральные экстрагенты** – органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей (донорно-акцепторного типа) с извлекаемым ионом.

Ко второй группе относятся **органические кислоты и их соли, органические основания и их соли**, способные при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в растворе. В этом случае условием протекания экстракции является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную, по сравнению с извлекаемыми из водного раствора ионами. Экстрагенты этой

группы называют **жидкими ионообменниками**. Их подразделяют на **катионообменные** и **анионообменные** в зависимости от вида обмениваемых ионов.

По механизму протекания экстракционные процессы можно разделить на следующие основные типы:

1. Сольватный и гидратно-сольватный (экстракция нейтральными экстрагентами)

К нейтральным экстрагентам относят органические соединения, в составе которых имеются активные атомы, обладающие электронно-донорной способностью. Их можно подразделить на **кислородсодержащие** (диэтиловый эфир, использующийся в основном в аналитической химии; метилизобутилкетон (МИБК, гексон) и циклогексанон – нашли широкое применение в промышленности, а также реагент – трибутилфосфат (ТБФ); диоктилсульфоксид и циклические сульфоксиды – нефтяные сульфоксиды (НСО), получаемые окислением сульфидов нефти); **азотсодержащие** (экстрагенты с фирменными названиями Амберлит XLA-3, Аламин 336, Адоген 364, Адоген – 381; диалкиламин, триалкиламин, три-изо-алкиламины) и **серосодержащие** (дибутилсульфид (тиоэфиры) и циклические сульфиды (производные тиофана и тиофена)).

2. Анионообменная экстракция

Анионообменная экстракция – это экстракция соединений, находящихся в водном растворе в форме аниона, органическими основаниями или их солями.

Анионообменные экстрагенты относятся к классу аминов, которые являются производными аммиака. В гидрометаллургии наиболее широко применяют третичные амины, в частности триалкиламин (ТАА).

3. Катионообменная экстракция

К этому типу экстракции относится извлечение катионов металлов органическими кислотами, их солями и хелатообразующими реагентами.

Распространенными катионообменными экстрагентами являются кислоты жирного ряда типа RCOOH и их соли с числом углеродных атомов в цепочке радикала от семи до девяти, нафтеновые кислоты и их соли.

Важное место среди катионообменников занимают разветвленные карбоновые кислоты.

Нафтеновые кислоты и их соли получают из сырой нефти, чем обусловлена их доступность и низкая стоимость.

Часто используют алкилфосфорные кислоты, в частности, производные ортофосфорной кислоты: моноалкилфосфорная кислота, диалкилфосфорная кислота.

Известны катионообменные экстрагенты, изготовленные на основе фосфоновой кислоты и на основе фосфиновой кислоты.

Фосфоновые кислоты промышленного значения не получили, вследствие их заметной растворимости в воде и плохой химической устойчивости. Наиболее широкое использование получили диалкилфосфорные кислоты.

Из органических кислот, содержащих сульфогруппу (сульфоновые кислоты), используют высокомолекулярные соединения из-за их малой растворимости в воде.

Фенолы - это экстрагенты, представляющие очень слабые кислоты, способные к обмену иона H^+ лишь в щелочной среде, т. е. в условиях, когда большинство металлов не может присутствовать в растворе из-за образования малорастворимых гидроксидов. Поэтому наибольшие значения фенолы имеют как экстрагенты для извлечения и разделения редких щелочных элементов – рубидия и цезия. В качестве экстрагентов используют различные замещенные фенолы.

Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента, происходящем на границе раздела фаз (межфазный ионный обмен).

К катионообменным экстрагентам относятся также хелатообразующие реагенты – органические вещества, образующие с катионами металлов циклические комплексные соединения (внутрикомплексные соединения, или хелаты – от английского *chelate compounds*, т. е. клешневидные соединения). Наибольшие достижения в области промышленного использования хелатообразующих экстрагентов связаны с извлечением меди. Применение экстрагентов типа Lix (Ликс) позволило извлекать этот металл из относительно разбавленных сульфатных растворов, получаемых после выщелачивания.

4. Простое физическое распределение.

Данный тип экстракции наблюдается, когда извлекаемое соединение координационно насыщено, а поэтому не гидратированно и не диссоциирует в водной фазе, оно извлекается в органическую фазу без образования комплексов.

Это относительно редкий для экстракции неорганических соединений случай, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием. Экстракция происходит за счет действия ван-дер-ваальсовых сил или слабого донорно-акцепторного взаимодействия. При этом диссоциация извлекаемого вещества в водной фазе не велика или подавлена введением специальных реагентов.

Физическое распределение наиболее характерно для нейтральных органических растворителей. Но более избирательным этот процесс является для неорганических соединений. В данном случае экстрагируются соединения с ковалентной связью, растворимость которых в органическом растворителе на порядок выше, чем в водном растворе.

Экстракционные процессы этого вида пока не нашли широкого промышленного применения в гидрометаллургической практике.

5. Смешанный механизм экстракции.

Органическая фаза экстракционных систем, как правило, является раствором экстрагента в разбавителе. В качестве разбавителя используют углеводороды (предельные, ароматические, циклические), а также их хлор – и нитропроизводные. Важным требованием к экстрагентам является их малая

растворимость в воде; кроме того, водная и органическая фазы после их смешения должны легко расслаиваться. Хорошее расслоение при малой растворимости обеспечивается наличием в молекуле экстрагента неполярной гидрофобной части – радикала, который чаще всего представлен углеводородными группами C_nH_{2n+1} , где $n = 10 \div 12$. Аналогичный эффект достигается введением в молекулу экстрагента длинной алкильной боковой цепи. Для добавления ассоциации экстрагентов, а также в случае их малой растворимости в обычных разбавителях, в качестве добавок – модификаторов используют органические спирты, кетоны или ТБФ.