

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Под экстракцией мы понимаем процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Познакомимся с некоторыми терминами, используемыми при описании процессов экстракции.

Экстрагент – органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом комплекс или соль, способные растворяться в органической фазе.

Разбавитель – жидкое органическое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента. В качестве разбавителя используются: керосин, ксилол, уайт-спирит, дизельное топливо [45, стр. 60] и др. Они улучшают физические характеристики жидких экстрагентов (вязкость, плотность), а также делают возможным применение твердых экстрагентов.

Высаливатель – неорганическое вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

Экстракт – органическая фаза после экстракции, насыщенная извлекаемым компонентом.

Рафинат – водная фаза после экстракции, очищенная от извлекаемого компонента.

Реэкстракт – водная фаза, полученная после реэкстракции, то есть извлечения данного компонента из экстракта в водный раствор.

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому элементу, малой растворимостью в воде, растворах кислот и щелочей, не подвергаться гидролизу, не окисляться и не восстанавливаться компонентами раствора. Он также должен легко регенерироваться с возвращением в цикл экстракции.

Для описания равновесия процесса экстракции используются следующие основные характеристики:

- коэффициент распределения элемента ( $\alpha$ ),
- коэффициент разделения двух компонентов ( $\beta$ ).

Коэффициент распределения есть отношение общей концентрации элемента в органической фазе ( $y$ ) к общей концентрации его в водной фазе ( $x$ ) при установлении равновесия:

$$\alpha = \frac{y_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}}}$$

Коэффициент разделения – частное от деления отношений количеств разделяемых элементов в органической и водной фазах:

$$\beta = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

то есть коэффициент разделения есть отношение коэффициентов распределения двух элементов.

Важной количественной характеристикой экстракционного процесса является степень извлечения элемента ( $\epsilon$ ) в органическую фазу от общего количества его в обеих фазах:

$$\epsilon = \frac{y \cdot V_{\text{орг}}}{y \cdot V_{\text{орг}} + x \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{y/x}{\frac{y}{x} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{в}}}{\alpha \cdot V_{\text{о}}}}$$

# КЛАССИФИКАЦИЯ ЭКСТРАГЕНТОВ

В водных растворах ионы гидратированы и прочно удерживаются в водной фазе. Их извлечение в органическую фазу происходит тогда, когда в экстракционной системе в целом происходит убыль свободной энергии Гиббса.

Это выполняется при использовании в качестве экстрагентов органических соединений, при взаимодействии с которыми будет компенсирована энергия гидратации извлекаемого иона. Этому условию удовлетворяют две группы органических соединений.

К первой группе относятся нейтральные экстрагенты, органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей донорно-акцепторного типа с извлекаемым ионом. То есть, в этом случае энергия сольватации молекулами экстрагента должна превышать энергию гидратации.

Вторую группу составляют органические кислоты и их соли, а также органические основания и их соли.

Они способны при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в водном растворе. Следовательно, такие экстрагенты являются жидкими катионитами и жидкими анионитами.

Условием протекания экстракции в данном случае является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную. То есть жидкие катиониты и аниониты извлекают из водной фазы ионы с наименьшей энергией гидратации.

Имеются сравнительно редкие случаи, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием, а происходит в виде простого физического распределения. Так экстрагируются симметричные ковалентные молекулы (например,  $I_2$  или  $GeCl_4$ ), растворимость которых в некоторых органических растворителях гораздо выше, чем в воде, а так же слабые кислоты, диссоциация которых подавлена сильными кислотами.

## НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

В их составе должны быть активные атомы, обладающие электронно-донорной способностью (кислород, сера, азот).

## КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

Это самая многочисленная и самая важная группа экстрагентов. К ним относятся следующие:

Спирты R-O-H с 6–12 атомами углерода в алкильном радикале. Часто используют техническую фракцию C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>.

Простые эфиры R-O-R, например (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

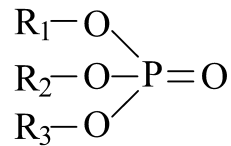
У спиртов и простых эфиров атом кислорода связан с двумя атомами. Есть большая группа экстрагентов, у которых атом кислорода связан только с одним атомом – центральным.

## Экстрагенты с центральным атомом углерода

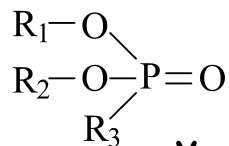
- Кетоны, например, метилизобутилкетон (гексон)  $O=C \begin{matrix} /R_1 \\ \backslash R_2 \end{matrix}$
- Сложные эфиры карбоновых кислот  $O=C \begin{matrix} /R_1 \\ \backslash O-R_2 \end{matrix}$

## Экстрагенты с центральным атомом фосфора

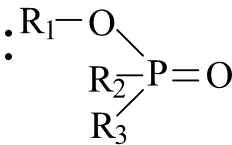
-Нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты (алкилфосфаты):



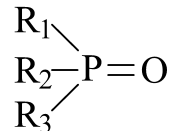
-Нейтральные эфиры алкилфосфоновой кислоты (алкилфосфонаты):



-Эфиры диалкилфосфиновой кислоты (алкилфосфинаты):



-Фосфиноксиды





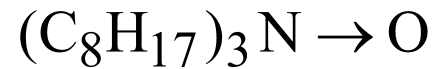
## Экстрагенты с центральным атомом серы

Например, диоктилсульфоксид:

$$\text{O}=\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{R}_2 \end{array}$$

## Экстрагенты с центральным атомом азота

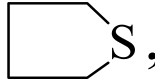
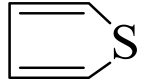
Органические N-оксиды, например триоктиламинооксид



Самыми важными из них являются нейтральные фосфорорганические соединения (ФОС).

# НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

## ЭКСТРАГЕНТЫ С АКТИВНЫМ АТОМОМ СЕРЫ

Это, в первую очередь органические сульфиды (тиоэфиры), например дибутилсульфид  $(C_4H_9)_2S$ , циклические сульфиды: тиофан – S, S – тиофен и их производные.

Они считаются весьма перспективными, так как обладают большой селективностью по отношению к халькофильным элементам (медь, серебро, золото и др.), а так же дешевы, потому что могут быть получены из отходов химических производств (в частности нефтепереработки).

## ЭКСТРАГЕНТЫ С АКТИВНЫМ АТОМОМ АЗОТА

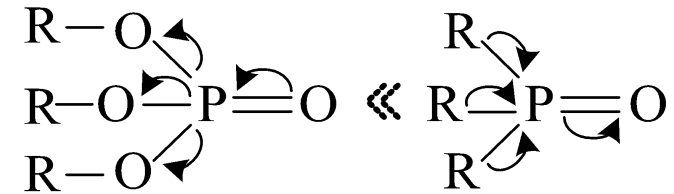
В щелочной и нейтральной среде алкиламины являются нейтральными соединениями, атом азота может образовывать координационные связи с катионами.

В кислых средах амины присоединяют протон и превращаются в жидкие аниониты.

# ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО ЭКСТРАГЕНТА

Экстракционная способность зависит от полярности группы, а также от стерической (пространственной) доступности активного атома. Так, простые эфиры имеют меньшую возможность сольватации катиона из-за трудной доступности кислорода, закрытого в молекуле эфира двумя алкильными радикалами ( $R - O - R$ ). У кетонов и сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода намного доступнее, так как они связаны только с одним атомом углерода или фосфора двойной связью (кетонная группа  $= C = O$  и фосфорильная группа  $\equiv P = O$ ). Экстракционная способность зависит также от того, с какими группами (заместителями) связан центральный атом. При замене в трибутилфосфате эфирных групп  $R - O -$  на алкильные радикалы полярность фосфорильной группы увеличивается при переходе от алкилфосфатов к алкилфосфиноксидам.

Это объясняется тем, что эфирный кислород оттягивает электронное облако от фосфорильного кислорода:



Поэтому экстракционная способность алкилфосфиноксидов намного больше, чем у алкилфосфатов.

Для нейтральных экстрагентов наиболее распространен сольватный тип экстракции. Молекула экстрагента своей полярной группой присоединяется к катиону соли, анион соэкстрагируется для сохранения электронейтральности. Этот тип экстракции характерен для трибутилфосфата  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  (ТБФ), фосфиноксидов, сульфоксидов, N-оксидов, кетонов. По сольватному типу ТБФ экстрагирует нитраты уранила, тория, редкоземельных элементов, циркония и других в виде  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$  и т.п.

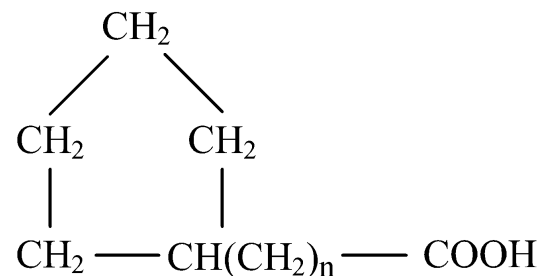
Число присоединенных молекул экстрагента определяется устойчивым координационным числом катиона металла (для большинства катионов оно равно шести, для некоторых – 8).

Затраты энергии при переходе молекул соли из водной фазы в органическую компенсируется энергией сольватации их экстрагентом. Лучшие условия для экстракции создаются, если в водной фазе присутствуют не ионы, а нейтральные молекулы, тогда нужно компенсировать гораздо меньшую энергию гидратации. Этому способствует повышение концентрации одноименного иона в растворе (нитрат-иона в виде азотной кислоты или нитратов металлов).

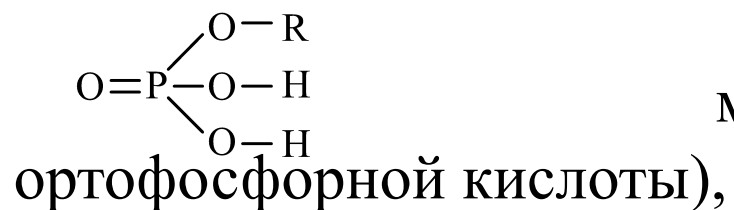
## ЖИДКИЕ КАТИОНИТЫ

К ним относятся органические кислоты и их соли, а также хелатообразующие реагенты.

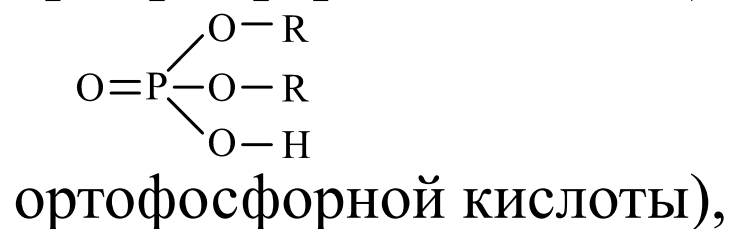
Используются кислоты жирного ряда (и их соли) с числом углеродных атомов в радикале от 7 до 9, нафтеновые кислоты и их соли,



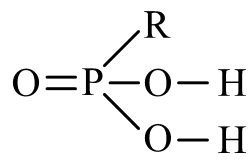
кислые ФОС или алкилфосфорные кислоты, в том числе:



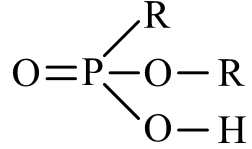
моноалкилфосфаты, (первичные эфиры



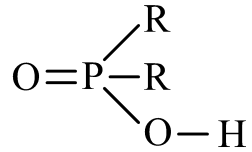
диалкилфосфаты, (вторичные эфиры



алкилфосфоновая кислота,

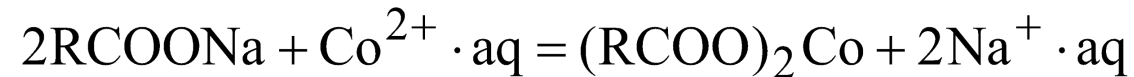


первичный эфир алкилфосфоновой кислоты,



диалкилфосфиновая кислота.

Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого катиона на катион экстрагента ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и др.), происходящем на границе раздела фаз. Например,



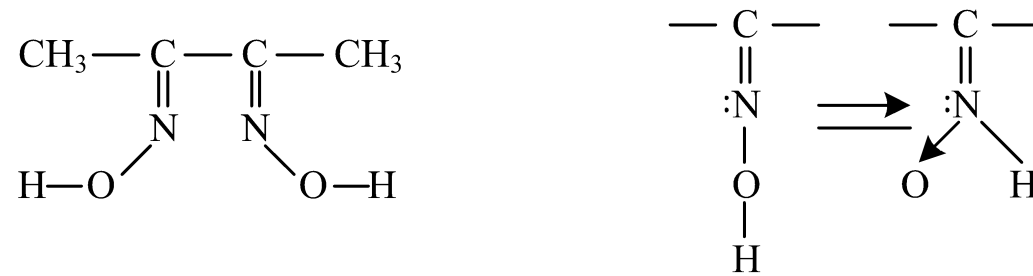
К жидким катионитам относятся и хелатообразующие реагенты (вещества, способные образовывать с катионом металла одновременно валентную и координационную связи).

Валентные связи образуют следующие группы:

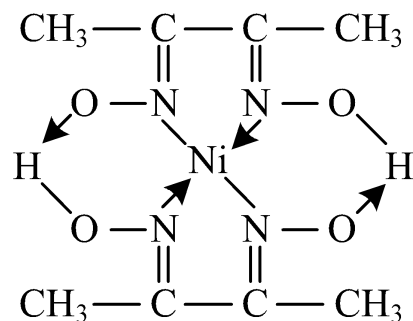
$-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $=\text{POOH}$ ,  $=\text{NOH}$  (оксимная группа),  $-\text{OH}$  (спиртовая группа). В них подвижный атом водорода замещается на металл.

Координационные связи могут образовывать следующие группы: кетонные  $=C=O$ , аминогруппы  $-NH_2$ ,  $=NH$ ,  $\equiv N$ , оксимная группа  $=NOH$ , кислород – спиртовые группы и др. Хелатообразующие реагенты сложнее и дороже обычных катионообменных экстрагентов. Но их преимущество заключается в высокой селективности, так как прочный хелат образуется при строго определенном размере и валентности катиона металла.

Например, диметилглиоксим, существующий в двух таутомерных формах:



Он селективен к  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , образуя хелат со следующей структурной формулой:



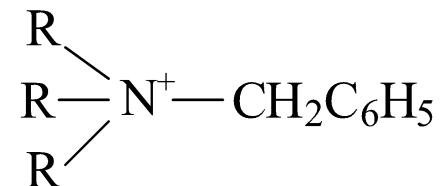
Это прочное, окрашенное в малиновый цвет соединение, оно позволяет обнаруживать 1 ч никеля более чем в 400000 л воды.



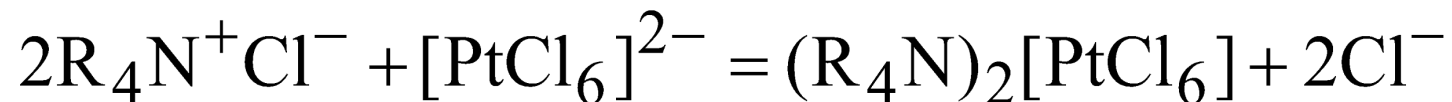
## ЖИДКИЕ АНИОНИТЫ

Наибольшей основностью обладают соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) (рабочая область pH=0–12).

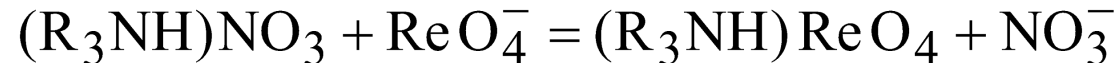
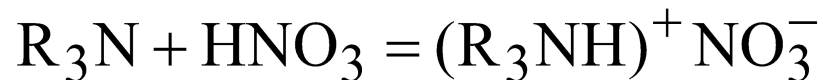
Часто используется хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ) (с противоионом Cl<sup>-</sup> где C=C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>):



Соли ЧАО экстрагируют анионы металлов по реакции межфазного ионного обмена:



В кислых средах могут работать соли первичных, вторичных и третичных аминов:



Сильное влияние на экстракцию оказывает разветвление в углеродной цепи алкильного радикала, которое вызывает стерические затруднения, экранируя атом азота. Так три-н-октиламин  $(C_8H_{17})_3N$  экстрагирует молибден из слабокислого раствора с коэффициентом распределения  $\alpha=200$ , а три(2-этилгексил) – амин вследствие экранирования азота этильными группами только с  $\alpha<1$ .

Соли аминов и соли ЧАО имеют ограниченную растворимость в разбавителях. Для увеличения растворимости (следовательно, исключения выделения третьей фазы) в органическую фазу добавляют 5–15% спиртов с длинной прямой цепью или трибутилфосфат (ТБФ).

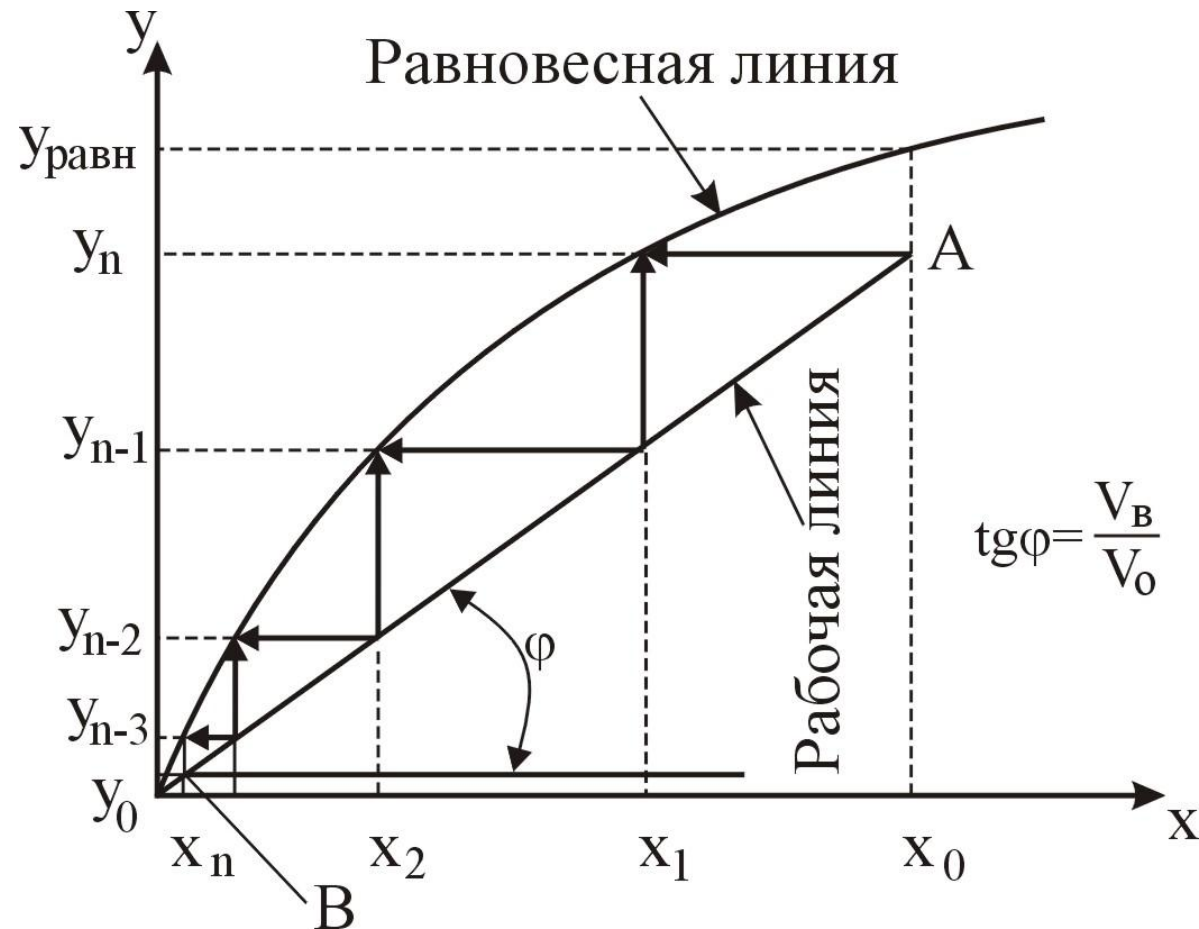
# РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА РАВНОВЕСНЫХ СТУПЕНЕЙ ЭКСТРАКЦИИ

Количество вещества при однократном экстрагировании определяется величиной коэффициента распределения и соотношением объема фаз

$$\varepsilon = \frac{y \cdot V_{\text{орг}}}{y \cdot V_{\text{орг}} + x \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{y/x}{\frac{y}{x} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{в}}}{\alpha \cdot V_{\text{о}}}}$$

Коэффициент распределения зависит от свойств обеих жидкостей и распределяемого вещества, концентрации экстрагента, типа разбавителя, концентрации распределяемого вещества, концентрации примесей, концентрации высаливателей, рН и др. Данные по экстракционному равновесию в большинстве случаев приходится получать экспериментально или искать в литературе экспериментальные данные, полученные при сходных условиях.

Зависимость между концентрациями распределяемого компонента в органической и водной фазах можно выразить графически в виде изотермы на диаграмме  $y=f(x)$  (рис.). Здесь должны быть указаны постоянные значения всех других факторов.



Изотерма экстракции. Определение числа теоретических ступеней экстракции

Статика процессов экстракции обычно характеризуется количеством равновесных ступеней, необходимых для получения заданной эффективности разделения. Экстракционной ступенью принято называть каждый этап обработки жидкости, содержащей выделяемое вещество, новой порцией экстрагента. Ступень считается равновесной, если в результате экстракции устанавливается равновесное распределение вещества между водной и органической фазами.

Рассчитаем многократную экстракцию при подаче свежего экстрагента на каждую ступень.

Составим материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} = V_{\text{орг}} \cdot y_1 + V_{\text{в}} \cdot x_1$$

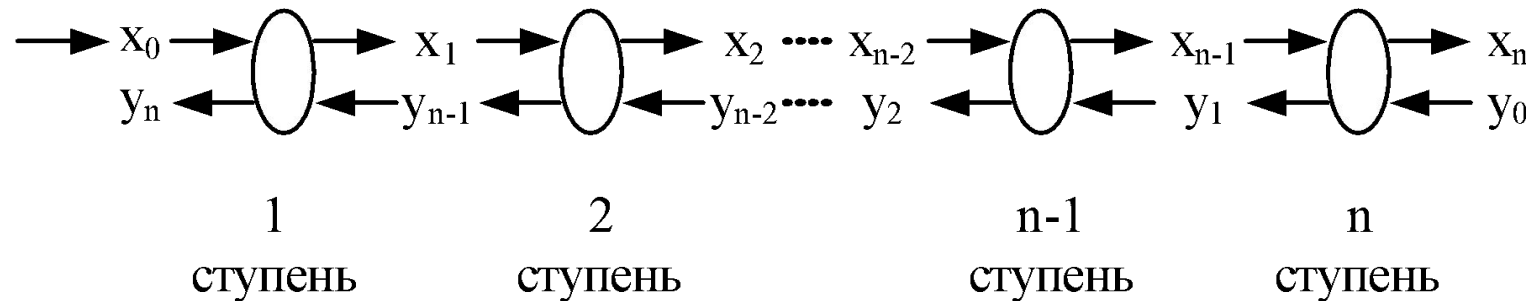
разделим обе части равенства на  $x_1$

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} / x_1 = V_{\text{орг}} \cdot \alpha + V_{\text{в}}$$

отсюда

$$x_1 = x_{\text{нач}} \cdot \left( \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{в}} + V_{\text{о}} \cdot \alpha} \right) = x_{\text{нач}} \left( 1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-1}$$

Чаще используется противоточная многоступенчатая экстракция. Здесь для получения водного раствора заданного состава требуется большее количество ступеней экстракции, но используется меньший объем экстрагента, а потому концентрация извлекаемого металла в экстракте больше, поскольку на каждой ступени из водной фазы в органическую переходит меньшее количество извлекаемого вещества, так как водный раствор приходит в равновесие не со свежим экстрагентом, а с экстрагентом, пришедшим в равновесие с водным раствором того же вещества, но при меньшей его концентрации, то есть с частично насыщенным относительно данной концентрации на рассматриваемой ступени.



Расчет от ступени к ступени можно начинать и слева и справа.

Материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_B \cdot x_0 + V_O \cdot y_{n-1} = V_B \cdot x_1 + V_O \cdot y_n$$

при этом  $y_n = (0,8 - 0,9)u_{\text{равн}}$

Если на 1 ступени достигнуто равновесие, то  $\alpha = \frac{y_n}{x_1}$  и  $x_1 = \frac{y_n}{\alpha}$   
тогда из этого уравнения мы можем определить  $y_{n-1}$ .

Материальный баланс 2 ступени:

$$V_B \cdot x_1 + V_O \cdot y_{n-2} = V_B \cdot x_2 + V_O \cdot y_{n-2}$$

$x_2 = \frac{y_{n-1}}{\alpha}$  определяется  $y_{n-2}$ .

Расчет продолжается до получения заданного значения  $x_n = (1 - \varepsilon)x_0$ , где  $\varepsilon$  – степень извлечения урана,

Если начинать расчет справа, то составляем материальный баланс по урану для n-ступени:

$$V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_0 = V_B \cdot x_n + V_O \cdot y_1$$

учитывая  $y_1 = x_n \cdot \alpha$

определяем  $x_{n-1}$ .

Материальный баланс (n-1)-ступени:

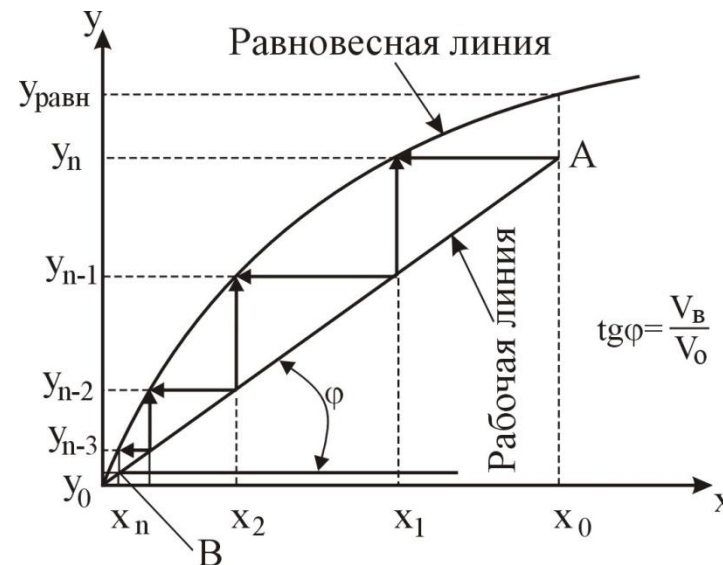
$$V_B \cdot x_{n-2} + V_O \cdot y_1 = V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_2$$

$y = x_{n-1} \cdot \alpha$  определяем  $x_{n-2}$ .

Расчет продолжается до достижения  $x_0$ .



Число равновесных ступеней можно определить на изотерме (рис. предыдущий слайд) графическим путем. Проводим из точки  $x_0$  вертикаль до достижения равновесной линии. На этой линии ставим точку А, соответствующую  $y_n = (0,8-0,9)y_{\text{равн}}$ . Это одна точка рабочей линии экстракции. Вторая точка рабочей линии экстракции (В) находится на пересечении координат  $x_n$  и  $y_0$  (концентрации урана в органической фазе после реэкстракции). Точка В должна обязательно находиться ниже равновесной линии.



**Изотерма экстракции. Определение числа теоретических ступеней экстракции**

Точки на прямой АВ удовлетворяют уравнению

$$y_n = y_0 + \frac{V_B}{V_0} (x_0 - x_n)$$

Следовательно, АВ является рабочей линией процесса экстракции, а  $\operatorname{tg}\alpha$  определяет отношение объемов водной и органической фаз. Графическим построением треугольников между рабочей и равновесной линиями находим, что для уменьшения концентрации урана от  $x_0$  до  $x_n$  требуется четыре теоретические ступени экстракции.

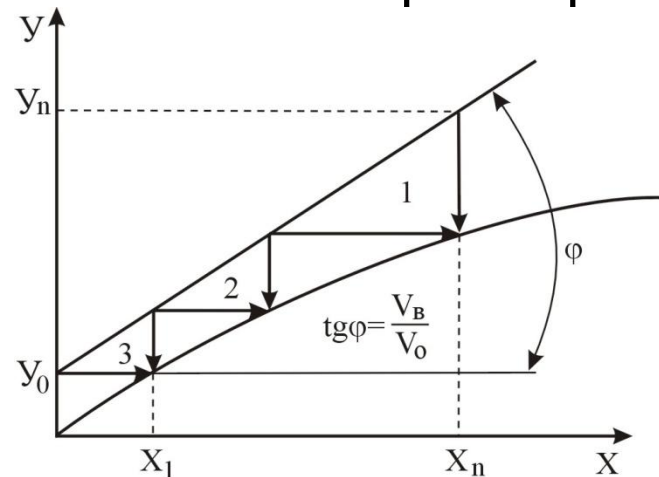
Количество смесительных и отстойных камер экстракционного каскада получается делением на КПД ступени

$$n_{\text{раб}} = \frac{n_{\text{теор}}}{\text{КПД}}$$

Коэффициент полезного действия ступени определяется кинетическими и гидродинамическими факторами и изменяется чаще всего от 0,6 до 0,9. Для колонных аппаратов рабочая высота определяется произведением высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС), на  $n_{\text{теор}}$  или произведением высоты единицы переноса (ВЕП) на число единиц переноса ( $n_{\text{пер}}$ ).

Чтобы увеличить концентрацию урана в экстракте, нужно использовать системы с большими значениями коэффициента распределения. Тогда мы будем иметь возможность увеличить наклон рабочей линии и увеличить отношение  $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$ .

А при реэкстракции выгоднее иметь системы с малыми значениями  $\alpha$ . При реэкстракции рабочая линия будет проходить выше изотермы, тогда можно уменьшить наклон рабочей линии реэкстракции и уменьшить  $V_{\text{вод}}/V_{\text{орг}}$ , что способствует концентрированию урана и на этой стадии. Количество теоретических ступеней реэкстракции можно определить, графически на диаграмме по изотерме и рабочей линии.



**Определение числа ступеней реэкстракции**

# КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ

Скорость установления равновесного распределения вещества между водной и органической фазами определяется:

- скоростью массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу из раздела;
- скоростью химических реакций в каждой фазе или на межфазной границе.

При интенсивном перемешивании фаз массопередача проходит с высокой скоростью. Скорости химических реакций обычно достаточно высокие. Поэтому большей частью равновесие устанавливается в течение 3–5 минут, а при экстракции алкиламинами даже за 0,5–1 минуту.

Движущей силой экстракции является разность между текущими и равновесными концентрациями распределяемого вещества. Распределяемое вещество должно преодолеть диффузные сопротивления двух пленок пограничных слоев у поверхности раздела фаз и сопротивление проведению химических реакций.

Зеликман, Вольдман приводят следующее кинетическое уравнение

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\tau} = a(1 - \bar{\varepsilon})$$

где  $\bar{\varepsilon} = \frac{y}{y_{\text{равн}}}$  – степень достижения равновесного состояния,

$$a = F \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{\frac{\delta_R}{D_R} + \frac{\delta_E}{\alpha \cdot D_E} + \frac{1}{K_1}}$$

здесь  $F$  - поверхность раздела фаз,  $\alpha$  - коэффициент распределения. В знаменателе последней дроби сумма диффузионных сопротивлений пограничных пленок в рафинате и экстракте и химического сопротивления протекания прямой реакции. ( $\delta_R$  и  $\delta_E$  – толщина пограничных пленок в рафинате и экстракте,  $D_R$  и  $D_E$  – коэффициенты молекулярной диффузии в рафинате и экстракте,  $K_1$  – константа скорости прямой реакции).

При  $a = \text{const}$  решение данного уравнения следующее:

$$\ln(1 - \bar{\varepsilon}) = -a\tau$$

Уравнение почти аналогично кинетическому уравнению пленочной кинетики для ионообменного процесса.

Лимитирующую стадию процесса можно определить, изучив влияние условий экстракции на величину коэффициента «а». Если основное значение имеют диффузионные сопротивления в водной или органической фазе, к увеличению «а» приводит более интенсивное перемешивание в соответствующей фазе; отсутствие влияния перемешивания и сильная зависимость

$$a \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

от температуры свидетельствует о протекании экстракции в кинетической области.

Но во всех случаях скорость процесса пропорциональна поверхности раздела фаз. Для увеличения поверхности раздела фаз прибегают к дроблению дисперсной фазы. Но здесь нельзя переборщить: чрезмерное дробление может дать выигрыш на первой стадии процесса – смешении, но одновременно может привести к увеличению времени отстоя из-за уменьшения скорости всплытия или оседания мелких капелек дисперсной фазы.

Необходимо определить оптимальный размер капель и оптимальную скорость вращения турбинных мешалок в смесителе-отстойнике. При оптимальных условиях время смешения и отстоя при использовании ФОС составляют 3–5 минут и 15–20 минут, а при использовании аминов – 0,5–1 минута и 3–5 минут. Видно, что производительность смесителей-отстойников, а также экстракторов колонного типа определяется, главным образом, продолжительностью разделения фаз.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ

Наибольшей селективностью по отношению к урану обладают нейтральные экстрагенты. Чаще всего из них применяется трибутилфосфат (ТБФ). Он извлекает уран из азотнокислых сред. Но так как азотная кислота не используется при выщелачивании бедных руд из-за ее большой стоимости, то использовать ТБФ на данной стадии нельзя. Для извлечения урана из сернокислых растворов чаще всего используют кислые ФОС и алкиламины.

Кислые фосфорорганические соединения экстрагируют катион уранила по механизму катионного обмена на ионы водорода. Коэффициент распределения урана возрастает с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале (он изменяется в пределах 230–1420). В то же время коэффициент распределения большинства примесей гораздо меньше: ванадия 1,5–18, алюминия 0,04–1,6, двухвалентного железа 0,04–0,12.

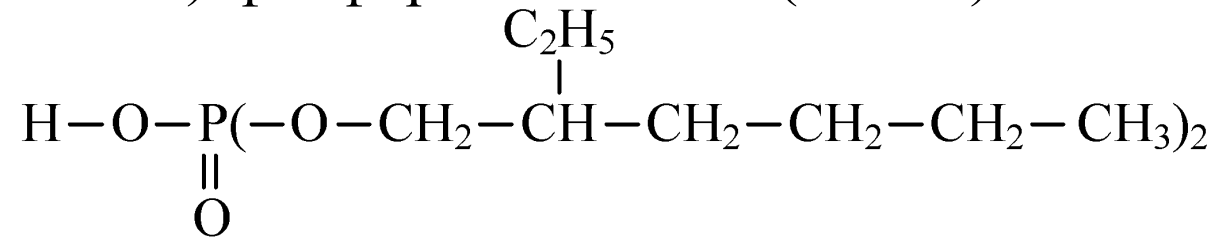


Хорошо экстрагируется трехвалентное железо, поэтому перед экстракцией его лучше восстановить до двухвалентного состояния. Увеличение длины алкила уменьшает растворимость экстрагента в воде.

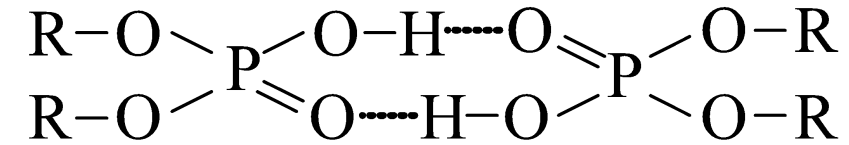
Первичные эфиры ортофосфорной кислоты, например додецилфосфат (ДДФК,  $\text{H}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{PO}_4$ ), используются реже диалкилфосфатов.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ДИАЛКИЛФОСФАТАМИ

Наибольшей известностью из них пользуется ди-(2Этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК)

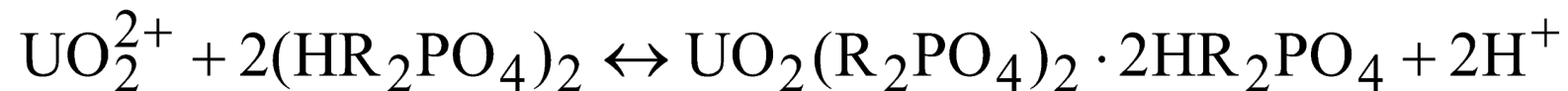


ЭГФК находится в органической фазе в димеризованной форме:

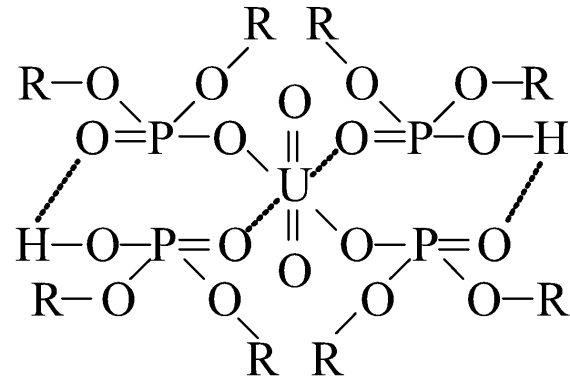


В слабокислой среде ЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму. Однако вследствие полярности фосфорильной группы возможно дополнительное присоединение молекул экстрагента кислородом фосфорильной группы к катиону до максимального координационного числа катиона (6 или 8).

Так, экстракция катиона уранила протекает по следующему уравнению:



Структурная формула образовавшегося соединения (хелата):



Реэкстракцию урана можно осуществить карбонатными растворами:



Реакция практически необратима вследствие большой константы устойчивости трикарбонатного комплексного аниона. В органической фазе образуются натриевые или аммониевые соли ЭГФК. Следует учитывать, что они склонны к образованию третьей жидкой фазы («бороды»), содержащей соль ЭГФК, воду и разбавитель.

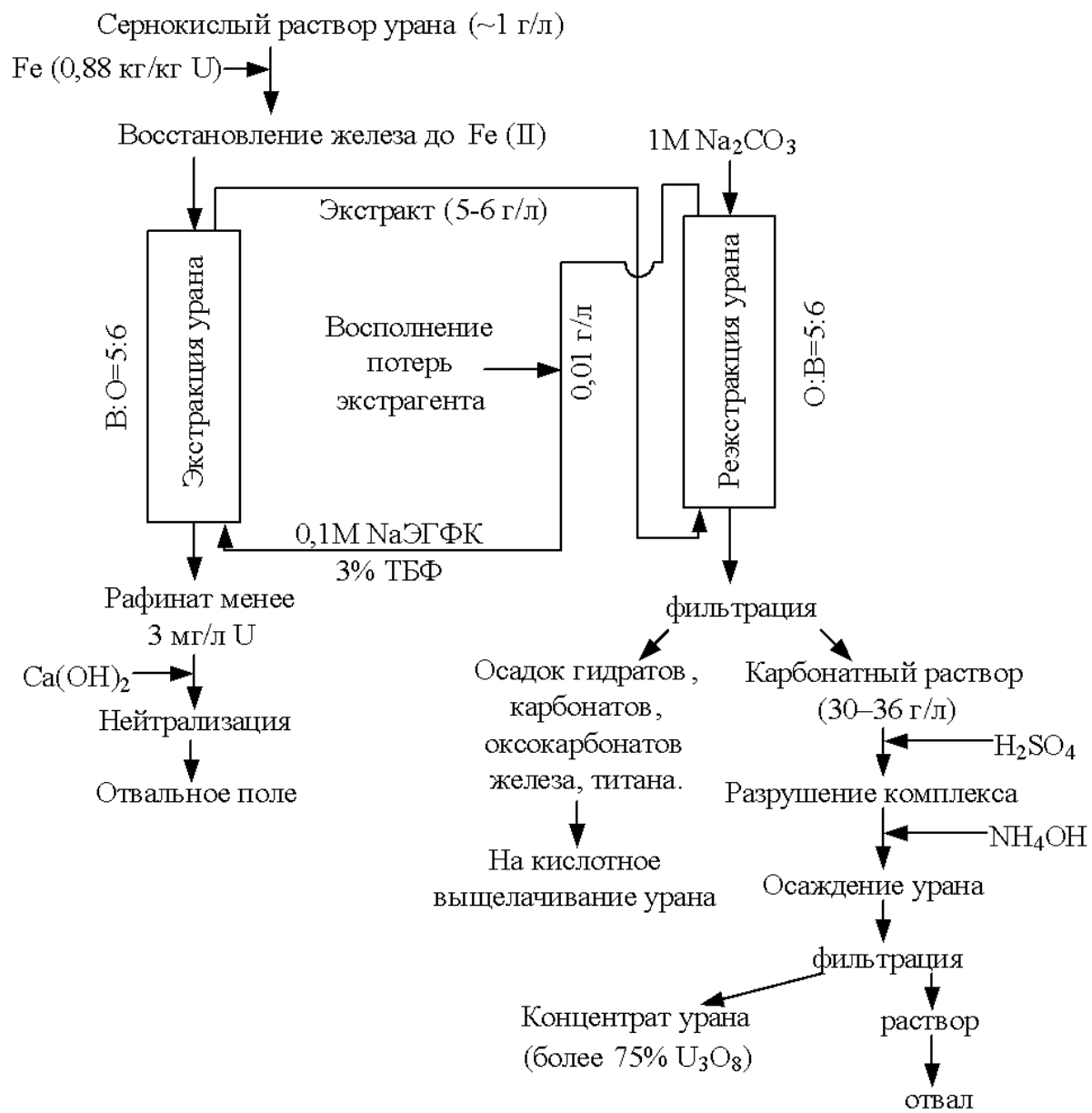
Образование третьей фазы можно избежать путем добавки некоторых спиртов с длинной углеводородной цепью (например, дециловый спирт) или триалкилфосфатов (например, ТБФ). При добавке ТБФ наблюдается синергетический эффект, когда добавка нейтрального вещества, не экстрагирующего извлекаемый металл, резко увеличивает коэффициент распределения. Так при использовании 0,1М раствора ЭГФК и ТБФ в керосине для извлечения урана из сернокислых растворов коэффициенты распределения урана составляют 135 и 0,002. То есть, ТБФ практически не экстрагирует уран из сернокислых растворов. Но в синергетической смеси коэффициент распределения урана увеличивается до 470, в 3,5 раза. Еще в большей степени увеличивают коэффициент распределения нейтральные фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды [1, стр. 170]. Синергизм может быть обусловлен вытеснением из экстрагируемого комплекса сольватно связанных молекул ЭГФК молекулами ТБФ



Высвобождение молекул ЭГФК вызывает дополнительную экстракцию урана, что и приводит к резкому возрастанию коэффициента распределения [30, стр. 216]. Для извлечения урана из сернокислых растворов используется 0,1М раствор ЭГФК в керосине, содержащий 2–3% ТБФ. Предел насыщения этого раствора ураном 7–8 г/л. Растворы ЭГФК хорошо экстрагируют  $UO_2^{2+}$  и  $U^{4+}$ .

С уменьшением рН экстракционная эффективность растворов ЭГФК по отношению к  $UO_2^{2+}$  и  $U^{4+}$  падает, поэтому экстракцию ведут при рН=1–2. Поведение примесей при экстракции растворами ЭГФК примерно такое же, как при экстракции моноалкилфосфатами. Трехвалентное железо экстрагируется значительно лучше, чем двухвалентное, поэтому перед экстракцией его необходимо восстанавливать до  $Fe^{2+}$ .

Технологическая схема экстракции урана растворами ЭГФК представлена на рис. следующего слайда.



*Технологическая схема экстракции урана растворами ЭГФК*

Противоточная экстракция осуществляется в каскаде из четырех смесителей-отстойников при  $O:V=1:5$  или  $1:6$ . Содержание урана в экстракте составляет 5–6 г/л, в рафинате менее – 3 мг/л. Реэкстракция проводится 1М раствором соды (при  $O:V=5–6$ ) в противоточном каскаде из двух смесителей-отстойников. Получающиеся при этом гидроксиды, карбонаты и оксокарбонаты железа отделяются от уранового раствора путем фильтрации. Осадок возвращается на рудное выщелачивание, так как уран из него полностью не отмывается. Маточник фильтрации содержит 30–36 г/л урана. После разрушения карбонатного комплекса кислотой уран осаждается аммиаком. В концентрате (на сухую массу) содержится более 75%  $U_3O_8$ . Суммарный расход реагентов на получение 1 кг  $U_3O_8$  в концентрате составляет: 0,015 кг ЭГФК; 0,027 кг ТБФ; 0,18 кг керосина; 2 кг соды; 1,3 кг серной кислоты; 0,25 кг аммиака.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛАМИНАМИ

Алкиламины проявляют более высокую избирательность к урану, чем алкилфосфаты, причем избирательность увеличивается при переходе от первичных к третичным аминам. Поэтому для извлечения урана преимущественно используются третичные амины, реже вторичные и совсем не применяются первичные амины. В промышленности используются:

- три-н-октиламин  $(C_8H_{17})_3N$  (ТОВА),
- три-изо-октиламин,
- дилауриламин  $(C_{17}H_{25})_2NN$  (ДЛА) и другие.

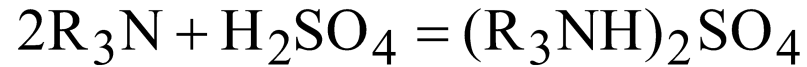
Алкиламины разбавляются высоко кипящей фракцией ароматических углеводородов (например, Амско-95) до концентрации 0,1М.



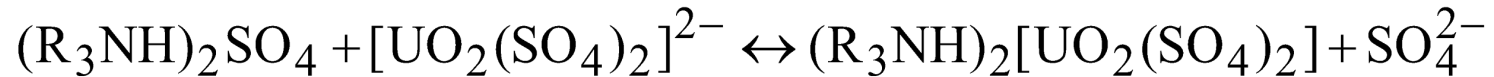
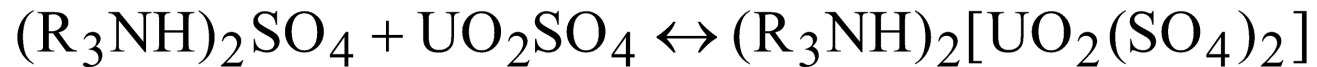
Коэффициенты распределения урана при экстракции 0,1М раствором третичных и вторичных аминов составляют величину 100–140, иногда и более. В то же время такие примеси, как двухвалентные ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди экстрагируются трудно (коэффициенты распределения их для третичных аминов колеблются в пределах 0,0001–0,001). При использовании вторичных аминов коэффициент распределения этих примесей на порядок выше. Торий хорошо экстрагируется первичными аминами, хуже – вторичными и плохо – третичными.

Таким образом, большинство примесей отделяются от урана. В ощутимых количествах в органическую фазу могут переходить лишь фосфат-ион, ион трехвалентного железа и четырехвалентный ванадий. Ванадат-ион экстрагируется количественно. Хорошо экстрагируется шестивалентный молибден. Амины довольно хорошо экстрагируют и четырехвалентный уран.

Механизм экстракции урана аминами имеет некоторую аналогию с процессом ионообменного извлечения урана анионитами. Сначала амин реагирует с серной кислотой с образованием сульфата амина:

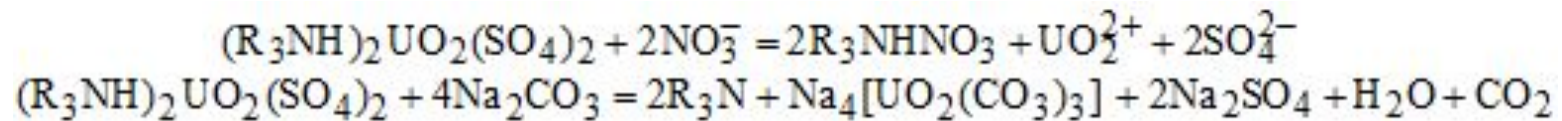


Затем следует поглощение молекулы уранилсульфата или обмен сульфат-иона на двузарядный сульфатный анионный комплекс:



Оптимальное значение pH при экстракции составляет 1–2, при более высокой кислотности коэффициент распределения урана уменьшается вследствие конкуренции бисульфат-иона. Лучшими реагентами урана являются азотнокислые растворы нитрата аммония ( $1M NH_4NO_3 + 0,1M HNO_3$ ) и карбонатные растворы.

Лучшими реэкстрагентами урана являются азотнокислые растворы нитрата аммония ( $1\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 0,1\text{M HNO}_3$ ) и карбонатные растворы

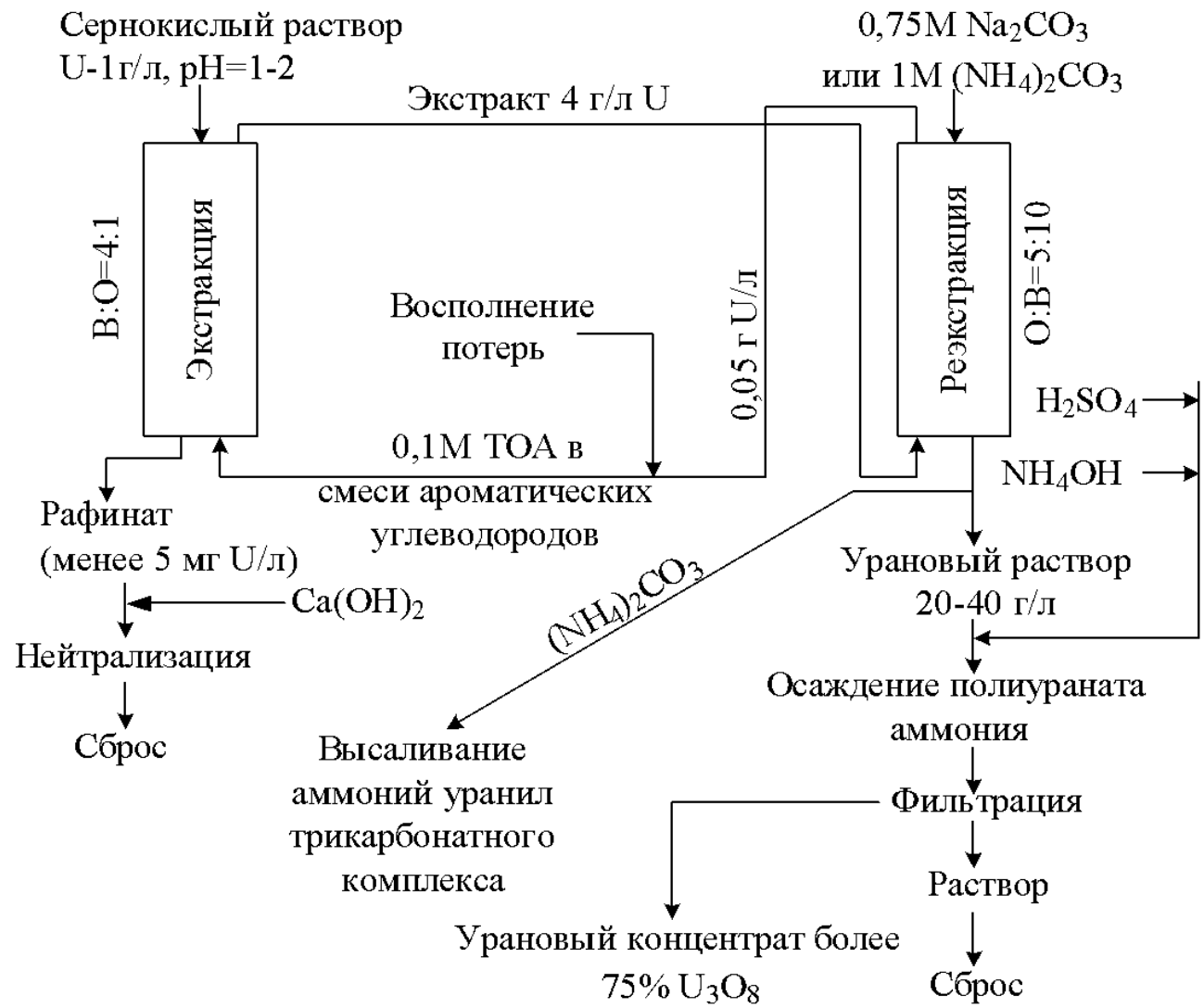


Молибден и ванадий почти не реэкстрагируются азотнокислыми растворами, но хорошо удаляются растворами соды или щелочи.

Появляется возможность отделить уран от ванадия и молибдена на стадии реэкстракции.

При экстракции аминами экстракционное равновесие устанавливается очень быстро ( $\sim 30$  с).

Технологическая схема экстракционного извлечения урана алкиламинами приведена на рис. следующего слайда.



*Технологическая схема экстракции урана алкиламинами*

После реэкстракции урановый раствор (20–40 г/л U) после разрушения карбонатного комплекса серной кислотой (при pH=3–5) и отдувки углекислоты направляется на аммиачное осаждение, в результате чего получается урановый концентрат, в котором содержание  $U_3O_8$  (на сухую массу) превышает 75%.

В случае реэкстракции раствором карбоната аммония этот карбонатный раствор направляется на высаливание аммоний-уранил-три-карбонатного комплекса (АУТК), концентрация карбоната аммония повышается до 200–300 г/л для значительного уменьшения растворимости АУТК. Кристаллы АУТК отфильтровываются, маточник фильтрации возвращается на реэкстракцию.

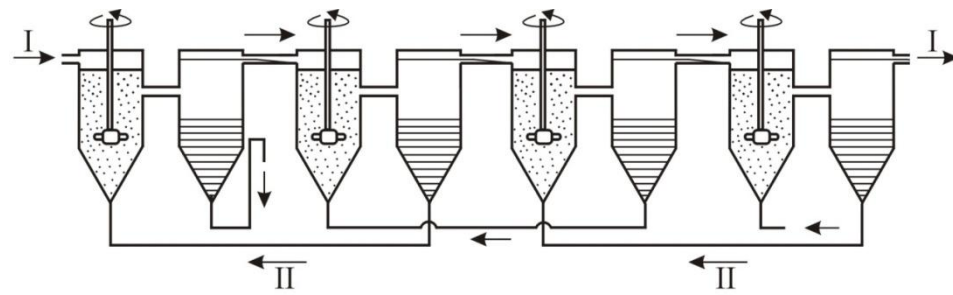
## АППАРАТУРА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для эффективной экстракции необходимо обеспечить возможно большую поверхность контакта водной и органической фаз и последующее разделение фаз.

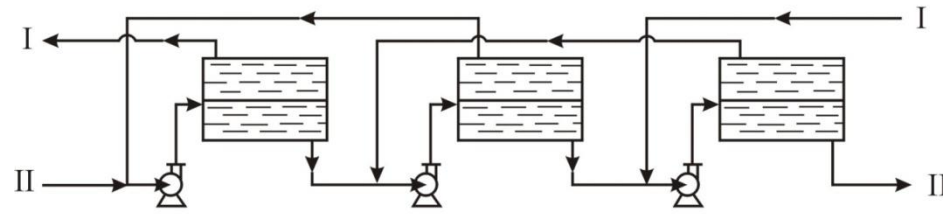
В практике экстракции используются три типа аппаратов: смесители-отстойники, колонные аппараты и центробежные экстракторы.

Смесители-отстойники состоят из смесительной и отстойной камер. В смесительной камере водная и органическая фазы перемешиваются турбинной мешалкой, а затем смесь фаз передается в отстойную камеру. Ряд смесителей-отстойников соединяются в каскад таким образом, что одна из фаз (чаще органическая) перетекает из одного аппарата в другой самотеком, а другая фаза насосами перекачивается противотоком к первой. Смешение фаз можно осуществить и в насосах при быстром установлении равновесия.

На рис. изображены схемы экстракторов со смешением фаз в агитаторах и насосах, а также изображен внутренний смеситель-отстойник, в котором обе камеры находятся в одном корпусе.



a)



б)

Горизонтальные смесительно-отстойные экстракторы со смешиванием фаз в агитаторах (а) и в насосах (б).  
 I – легкая фаза; II – тяжелая фаза.

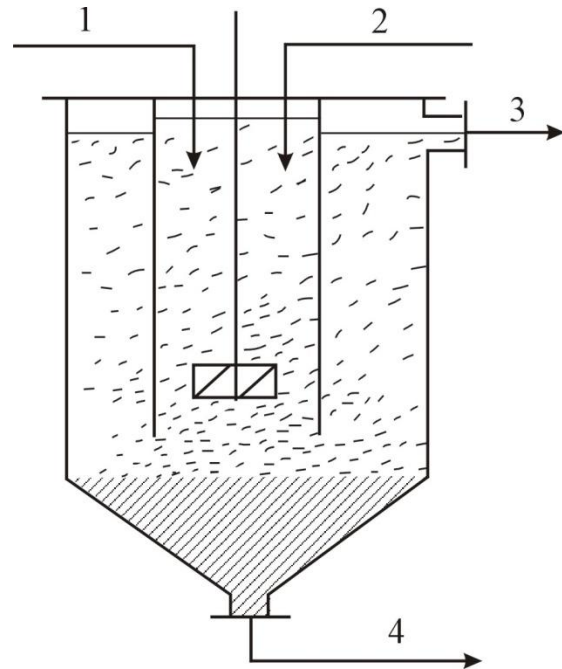
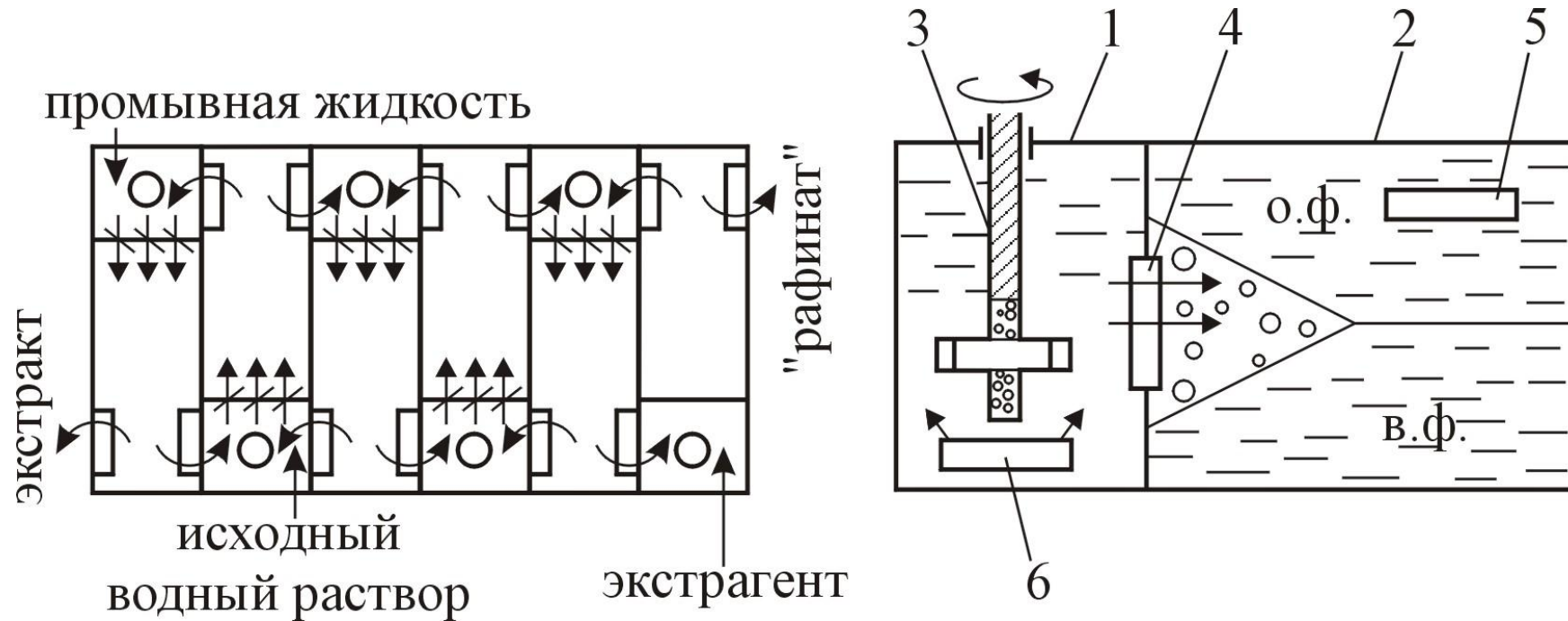


Схема внутреннего смесителя-отстойника:  
 1 – исходный раствор; 2 – экстрагент; 3 – экстракт; 4 – рафинат.

Наиболее рационально (с точки зрения экономии металла и пространства) каскад смесителей-отстойников осуществляется в экстракторе «ящичного типа», который представляет собой прямоугольный ящик, разделенный поперечными перегородками на ряд ступеней, состоящих из смесительной и отстойной камер. План, поперечный разрез и продольный разрез такого экстрактора изображены на рис.



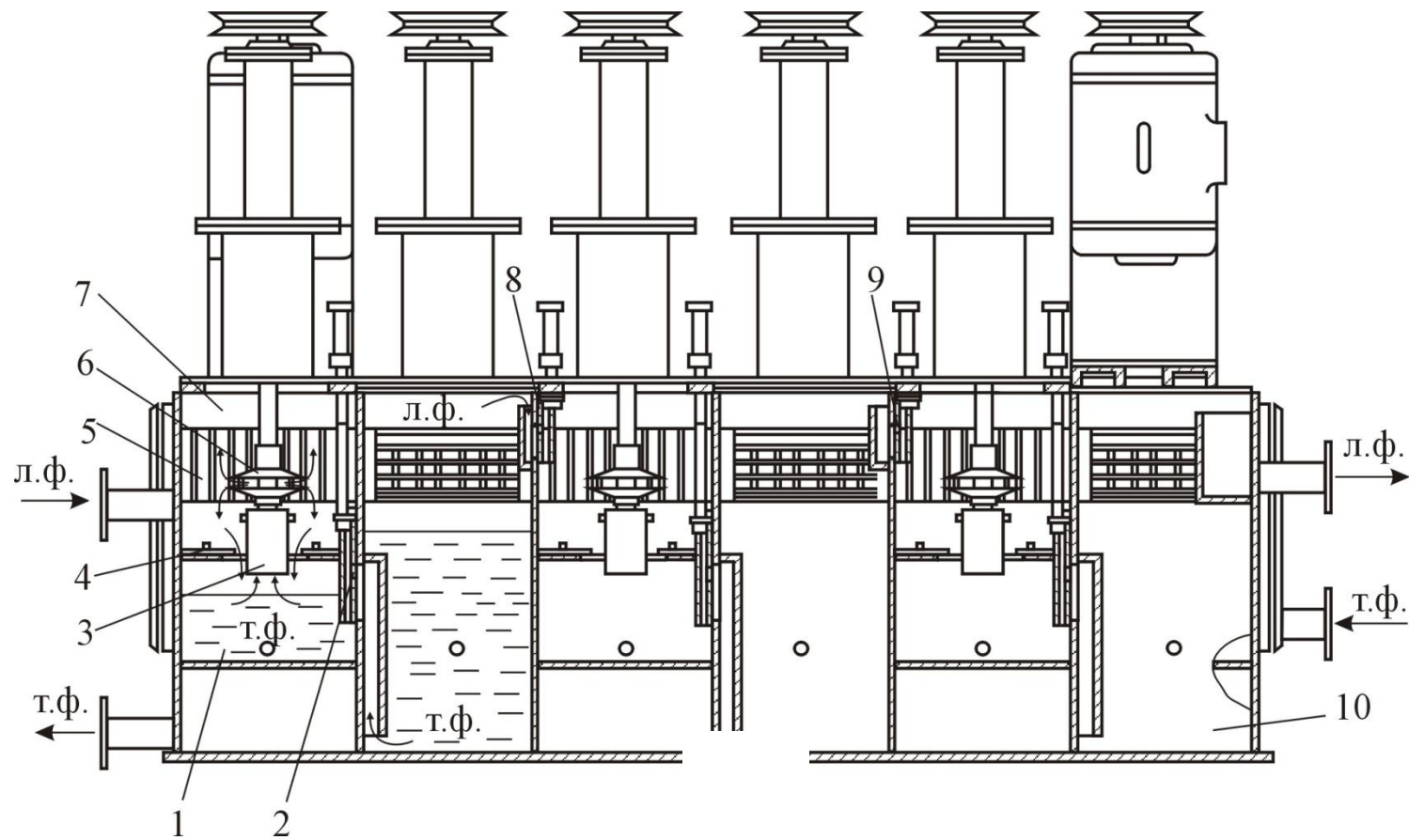
*План и поперечный разрез экстрактора «ящичного типа».*

- 1 – смесительная камера; 2 – отстойная камера; 3 – турбинная мешалка; 4 – жалюзийное окно; 5 – перелив органической фазы; 6 – перелив водной фазы.*



Органическая фаза продвигается через экстрактор справа налево, а навстречу ей перемещается водная фаза (исходный водный раствор и промывная жидкость). Потоки органической и водной фаз перемешиваются турбинной мешалкой закрытого типа, она же служит и насосом, который поднимает водную фазу от переливного окна, соединяющего смесительную и отстойную камеры. Из смесительной камеры через жалюзийное окно смесь органической и водной фаз поступает в отстойную камеру, где происходит всплытие или осаждение капель дисперсной фазы. В конце отстойной камеры органическая фаза через верхнее переливное окно перемещается в левую ступень, а водная фаза через нижнее переливное окно – в правую ступень.

Коэффициент полезного действия одной ступени смесителей-отстойников составляет 0,75–0,95.



*Схема горизонтального смесителя-отстойника ящичного типа для экстракции урана и цветных металлов.*

*1 – форкамера; 2 – окно для перетока тяжелой фазы; 3 – регулировочный патрубок; 4 – задвижка; 5 – окно для перетока смеси фаз; 6 – турбинная мешалка; 7 – смесительная камера; 8 – заслонка; 9 – окно для перетока легкой фазы; 10 – отстойная камера; л.ф. – легкая фаза; т.ф. – тяжелая фаза.*

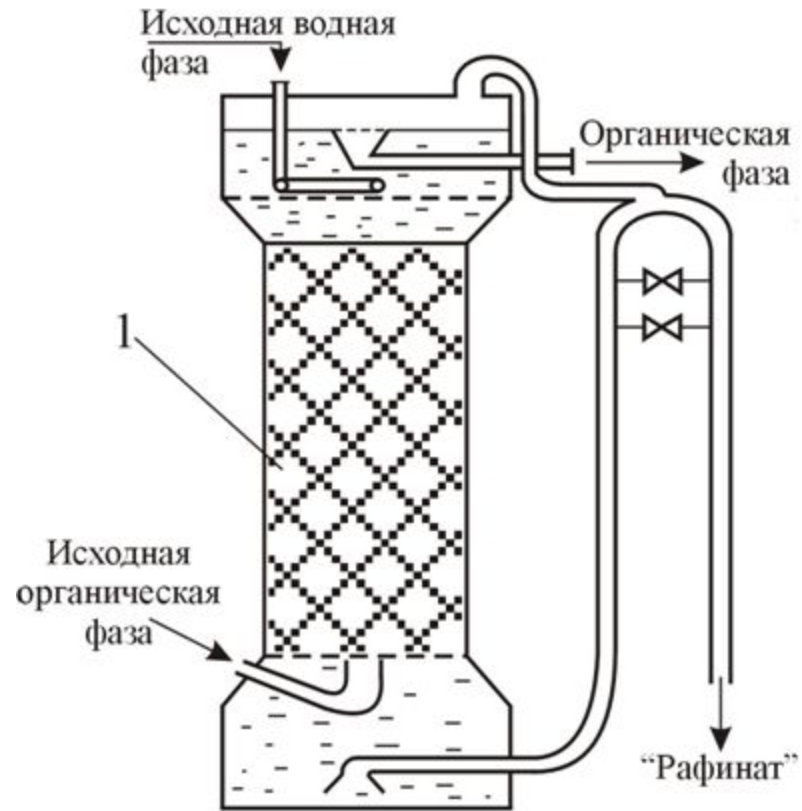
Колонные экстракторы используются в тех случаях, когда требуется большое число теоретических ступеней экстракции. Они обладают высокой производительностью, в то же время занимают небольшую площадь.

В экстракционных колоннах различают две фазы: сплошную, заполняющую все сечение аппарата и дисперсную, которая в виде капель поднимается или опускается внутри сплошной фазы. Движение потоков в колонне обусловлено различием плотностей фаз.

Максимально возможная скорость движения сплошной фазы ограничивается скоростью всплытия (или падения) капель дисперсной фазы. При равенстве скоростей движения сплошной и дисперсной фаз наступает так называемое «захлебывание» колонны.

Рабочая скорость движения сплошной фазы составляет примерно 60–80% от скорости «захлебывания». Осложняет работу экстракционной колонны разброс в размерах капель дисперсной фазы, а, следовательно, и разброс в скорости движения капель. Для улучшения разделения водной и органической фаз в верхней и нижней частях колонны имеется расширение.

Простейшей по устройству является насадочная экстракционная колонна, схема которой приведена на рис.



а)

*Насадочная пульсирующая экстракционная колонна*

*1 – насыпной слой ионита*

Существенным недостатком насадочных экстракционных колонн является большое значение высоты, эквивалентной теоретической ступени экстракции (ВЭТС), которая может составлять 1,5–2,5 м.

Кроме насадочных экстракционных колонн применяются колонные экстракторы с механическим перемешиванием: роторно-дисковые и роторно-кольцевые.

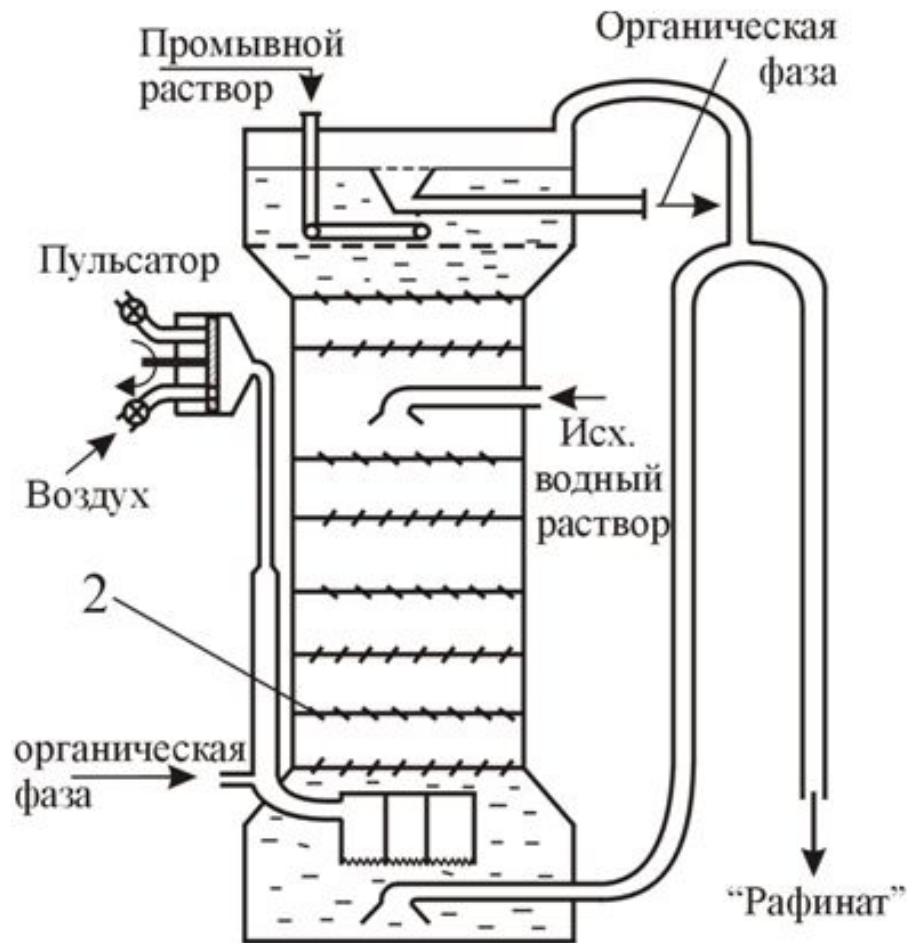
Интенсификация массообменных процессов при высокой скорости вращения ротора (800–1400 об/мин) снижает ВЭТС до 0,25–0,50 м.

Существенным недостатком этих аппаратов является трудность монтажа и ремонта, а также работа внутреннего подшипника ротора в сильно коррозионной среде.

Наиболее удобным способом интенсификации массообменных процессов в колонных экстракторах является сообщение жидкостным потокам возвратно-поступательных пульсаций.

Разработаны и успешно эксплуатируются пульсационные колонны с распределительными тарелками, имеющими щелевые отверстия, которые обеспечивают движение потока под углом к горизонту (насадка КРИМЗ). На каждый последующей тарелке поток меняет направление на обратное.

При пульсационном импульсе, направленном вверх, органическая фаза проталкивается через щели и поднимается к верхней тарелке. При обратном импульсе водная фаза перемещается через щели сверху вниз. Пульсация обеспечивает противоток фаз вдоль колонны, диспергирование фаз, причем при уменьшении размера капель существенно сокращается разброс в размере капель. Интенсификация массообмена при пульсации увеличивает производительность насадочных и тарельчатых колонн примерно в 3 раза. Одна из конструкций пульсационных тарельчатых колонн изображена на рис.



*Тарельчатая пульсирующая экстракционная колонна  
2 – тарелки КРИМЗ.*

Расстояние между тарелками 50–100 мм, живое сечение – 20–25%, частота колебаний 40-100 мин<sup>-1</sup>, амплитуда – 10–30 мм.

Если для извлечения урана из растворов после выщелачивания, где требуется малое число теоретических ступеней экстракции, чаще используются смесители-отстойники, то колонные экстракторы применяются на стадии экстракционного аффинажа или при разделении урана, плутония и продуктов деления; именно здесь используется большое число теоретических ступеней.

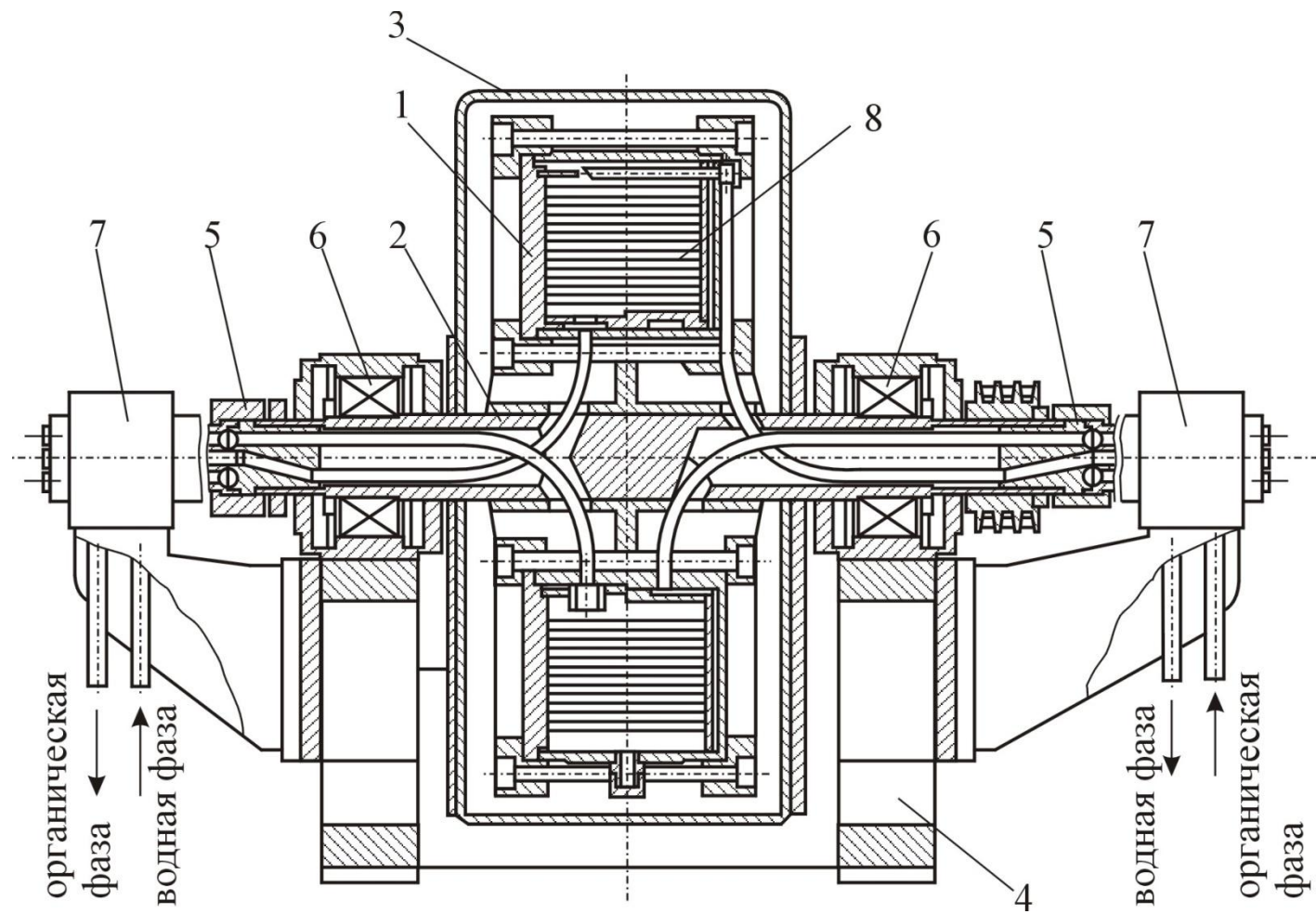


В центробежных экстракторах основной выигрыш дает интенсификация разделения водной и органической фаз в поле действия центробежных сил.

Различают два типа центробежных экстракторов: дифференциально-контактные и ступенчатые.

В дифференциально-контактных экстракторах жидкости во время их контакта движутся противотоком, состав фаз изменяется непрерывно. В зоне разделения, примыкающей к одному концу реакционной зоны аппарата, коалесцирует дисперсная фаза, а в другой зоне разделения, примыкающей к противоположному концу реакционной зоны, осветляется сплошная фаза.

Типичным представителем аппаратов дифференциально-контактного типа является экстрактор Подбильняка.



*Центробежный экстрактор Подбильняка.*

*1 – ротор; 2 – вал; 3 – кожух; 4 – станина; 5 – приемно-отводящее устройство;  
6 – подшипник; 7 – коллекторы; 8 – спираль из перфорированной ленты.*

В ротор (1) помещена спираль из перфорированной ленты (8). Водная и органическая фаза подаются по трубкам через коллекторы (7): органическая – на периферию ротора, а водная – ближе к центру. Движение жидкости по каналам между лентами возможно только в одну сторону – в направлении, противоположном вращению ротора. Переток фаз из канала в канал в радиальном направлении обеспечивается перфорацией лент, водная фаза отбрасывается центробежной силой к периферии ротора, вытесняя органическую фазу от периферии к центру ротора. Водная и органическая фаза смешиваются в отверстиях ленты, а в каналах между лентами расслаиваются. Многократно повторяющееся смешение и разделение жидкостей в роторе обеспечивает большое количество ступеней экстракции и хорошее разделение фаз, так как оно осуществляется в поле действия центробежных сил, в сотни раз превышающих силу тяжести. Экстракт и рафинат отводятся также через коллекторы (7): водная – с периферии ротора, а органическая – с центральной части ротора.

Лучше всего такие экстракторы работают с применением алкиламинов, которые отличаются малым временем установления экстракционного равновесия. Общее время контакта фаз – 15 секунд. Ротор вращается со скоростью 1250 об/мин. При габаритах 1220х1220х1220 он обеспечивает производительность по обеим фазам около 2 м<sup>3</sup>/мин.

Применение экстракторов Подбельняка позволяет сократить суммарный объем экстрагента в системе с 210 м<sup>3</sup> (при использовании смесителей-отстойников) до 10,5 м<sup>3</sup>, то есть в 20 раз. Нужно отметить, что данная конструкция требует очень высокой точности изготовления. Особенно трудно обеспечить должное уплотнение в местах соприкосновения неподвижного коллектора с вращающимся ротором, где обеспечивается подача в ротор и вывод из него водной и органической фаз.

Расчет и моделирование дифференциально-контактных аппаратов сложен, меры по организации потоков значительно усложняют конструкцию. В таких аппаратах довольно трудно определить состав эмульсии и, следовательно, время эффективного контакта фаз, что затрудняет учет кинетических закономерностей при расчете экстракционного процесса.

Серьезным недостатком дифференциально-контактных экстракторов является нарушение равновесия даже при кратковременной остановке или прекращении подачи хотя бы одного растворов. При изменении потоков или их соотношения меняется удерживающая способность и соответственно положение поверхности раздела фаз (ПРФ) в камере разделения, регулировка положения ПРФ не всегда может быть достигнута простыми средствами. Поэтому дифференциально-контактные экстракторы успешнее применяются при неизменности физических свойств растворов и их потоков.

Ступенчатые экстракторы состоят из отдельных ступеней, каждая из которых имеет зону смешения и зону разделения. В зоне смешения осуществляется диспергирование и интенсивное перемешивание фаз, при этом происходит массопередача извлекаемого компонента из одной фазы в другую до концентрации, близкой к равновесной, после чего эмульсия поступает в зону разделения той же ступени. Таким образом, в каждой ступени обе фазы движутся прямотоком. После разделения жидкости, не контактируя друг с другом, поступают в зону смешения соседних ступеней так, что в целом по каскаду фазы движутся противотоком.

В каждой смесительной камере интенсивность перемешивания и время контакта фаз выбираются такими, чтобы обеспечить эффективность массопередачи не менее 95%.

Ступенчатые центробежные экстракторы могут быть одноступенчатыми, когда каждая ступень смешения и разделения имеет свой привод, и многоступенчатыми, когда на одном валу размещается несколько ступеней.

Более удобны в работе одноступенчатые центробежные экстракторы, они имеют ряд преимуществ перед многоступенчатыми:

- с применением одноступенчатых центробежных экстракторов легко komponуют установки с любым количеством ступеней, ввод и вывод растворов может производиться в любую ступень и из любой ступени установки;

- легко осуществляется управление установкой с любым количеством ступеней, просто определяется неисправная ступень;

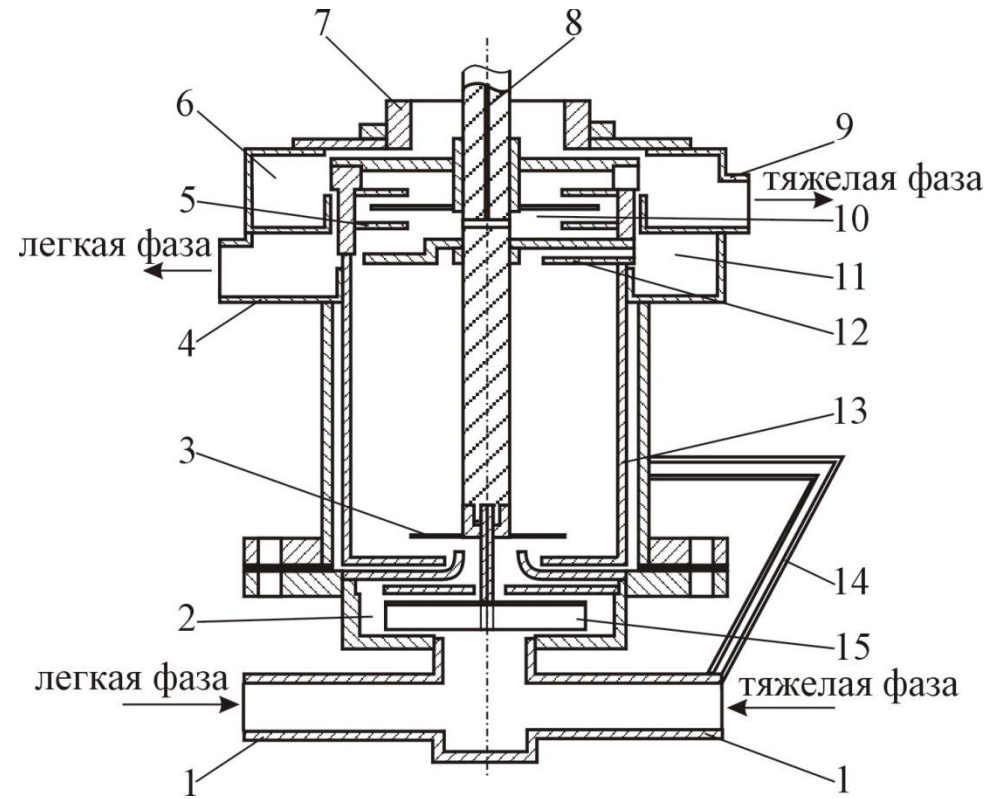
- в каждой ступени может устанавливаться требуемое положение поверхности раздела фаз, что особенно важно, когда соотношение плотностей фаз меняется от ступени к ступени;

- при остановках каскада из одноступенчатых центробежных экстракторов растворы остаются в ступенях, фронт концентраций по каскаду не нарушается и последующий пуск с выходом на стационарный режим происходит очень быстро;

- конструкция одноступенчатого центробежного экстрактора проще многоступенчатого и, что особенно важно, проще демонтаж, ремонт и замена неисправной ступени;

- одноступенчатые центробежные экстракторы могут быть разработаны на более высокую производительность, чем многоступенчатые.

Схема одноступенчатого центробежного экстрактора конструкции Саванно-Риверской лаборатории (SRL) приведена на рис.



*Схема одноступенчатого центробежного экстрактора SRL.*

*1 – патрубки ввода жидкостей; 2 – смешительная камера; 3 – отбойный диск; 4, 9 – патрубки вывода разделительных фаз; 5 – переливной порог тяжелой фазы; 6 – сборник тяжелой фазы; 7 – опора двигателя; 8 – канал подачи воздуха для регулирования положения ПРФ; 10 – гидрозатвор тяжелой фазы; 11 – сборник легкой фазы; 12 – переливной порог легкой фазы; 13 – ротор-сепаратор; 14 – аварийный перелив; 15 – турбинная мешалка.*