

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.2.07>

УДК 542.61+546.791 : 547.333

Н. ТИМОФЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

4. ОПИСАНИЕ ИЗОТЕРМ ЭКСТРАКЦИИ СУЛЬФАТА УРАНИЛА ИЗОПРЕНОИДНЫМИ АМИНАМИ

(Представил О. Эйзен)

Изотерма экстракции — одна из основных характеристик процесса экстракции, необходимых для его расчета. В настоящей работе с привлечением экспериментальных данных составлены уравнения изотерм экстракции сульфата уранила смесями аминов производных изопрена АПИ-7 и АПИ-8, описанных в [1, 2].

Экстракция сульфата уранила растворами изопреноидных аминов в керосине выражается уравнением, аналогичным общему уравнению [3], выведенному на основании закона действия масс:

$$\alpha = K[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{водн}} \{[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]_{\text{орг}} - n\rho[\text{U}]_{\text{орг}}\}^n (\gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^\pm)^2, \quad (1)$$

где α — коэффициент распределения ($\alpha = [\text{U}]_{\text{орг}}/[\text{U}]_{\text{водн}}$), K — эффективная константа экстракции, $\gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^\pm$ — средний ионный коэффициент активности сульфата уранила в водном растворе, ρ — степень ассоциации соли амина, n — число ассоциатов, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{водн}}$ — концентрация сульфат-ионов в водной фазе, $[\text{U}]_{\text{орг}}$ и $[\text{U}]_{\text{водн}}$ — концентрации урана в органической и водной фазах, $[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]_{\text{орг}}$ — исходная концентрация сульфата амина в органической фазе, $\{[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]_{\text{орг}} - n\rho[\text{U}]_{\text{орг}}\}$ — концентрация свободного сульфата амина в органической фазе.

При малых концентрациях сульфата уранила и постоянной концентрации ионов $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{водн}}$ уравнение экстракции (1) принимает вид

$$\alpha = K \{[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]_{\text{орг}} - n\rho[\text{U}]_{\text{орг}}\}^n \quad (2)$$

или, если обозначить $[\text{U}]_{\text{орг}} = y$, $[\text{U}]_{\text{водн}} = x$ и $[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]_{\text{орг}} = A$,

$$y/x = K(A - n\rho y)^n. \quad (3)$$

В случае крупных ассоциатов, когда $n=1$, имеем

$$y/x = K(A - \rho y). \quad (4)$$

После преобразования получаем линейное уравнение

$$1/y = 1/KAx + \rho/A \quad (5)$$

или

$$y = KAx / (1 + \rho Kx). \quad (6)$$

Если $\rho \rightarrow 1$, тогда уравнения (5) и (6) выражаются в виде

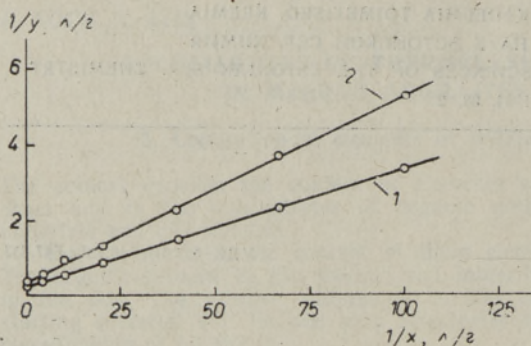


Рис. 1. Изотермы экстракции урана в координатах $1/x$ и $1/y$: АПИ-7 (1), АПИ-8 (2).

$$1/y = 1/KAx + 1/A \quad (7)$$

и

$$y = KAx / (1 + Kx). \quad (8)$$

Уравнение (8) подобно уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра. Аналогия между процессами адсорбции и экстракции показана в [4-7].

Изотермы экстракции урана из сернокислого раствора смесями АПИ в координатах $1/x$ и $1/y$ (рис. 1) представляют собой прямые линии. Эти изотермы построены на основе подвергнутых интерполяции опытных данных (рис. 2).

Изотермы экстракции урана 0,1 М раствором АПИ-7 в керосине описываются уравнением

$$1/y = 1/32,3x + 1/4 \quad (9)$$

и раствором АПИ-8 — уравнением

$$1/y = 1/20x + 1/2,9, \quad (10)$$

где x и y — концентрации урана в водной и органической фазах соответственно, г/л.

Уравнения (9) и (10) удовлетворительно описывают изотермы экстракции в области низких концентраций урана. С повышением концентрации урана в водной фазе на среднем участке изотермы (рис. 2) точность уравнений уменьшается. Отклонение экспериментальных данных от расчетных при изменении концентрации урана вызвано изменением коэффициентов активности.

Если при выводе уравнения изотермы экстракции нами сделаны правильные предположения, тогда уравнения (9) и (10) можно объяс-

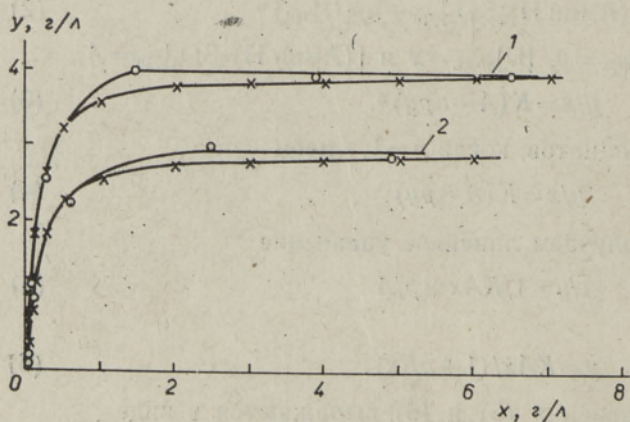


Рис. 2. Изотермы экстракции урана(VI) из сернокислого раствора 0,1 М растворами АПИ-7 (1) и АПИ-8 (2) в керосине. $t = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1$. \circ — опытные данные, \times — расчетные данные.

Константы экстракции (K) урана(VI) из сернокислого раствора изопреноидными аминами и степень ассоциации соли аминов (p)*

Амин	Характеристика смеси АПИ	K_1	K_2	p
АПИ-7	36% RNH ₂ , 42% R ₂ NH, 22% R ₃ N $n_C=15$; $M_{ср}=433$	323	320	6,0
АПИ-8	35% RNH ₂ , 46% R ₂ NH, 19% R ₃ N $n_C=20, 25, 30$; $M_{ср}=466$	200	195	8,1

* $t=25^\circ\text{C}$, разбавитель — керосин.

n_C — число атомов углерода в углеводородном радикале R;

$M_{ср}$ — средняя молекулярная масса смеси аминов.

нить с помощью уравнения (5), которое при $x \rightarrow \infty$ и $1/KAx \rightarrow 0$ принимает вид

$$1/y = p/A. \quad (11)$$

Отрезок на ординате $1/y$ (рис. 1) показывает обратное значение емкости экстрагента при насыщении. Степень ассоциации соли амина p для изопреноидных аминов была рассчитана по формуле (11), а константы экстракции урана K_1 — по формуле (5): $\text{tg } \beta = 1/KA$ (см. таблицу). Константы экстракции K_2 , рассчитанные по коэффициентам распределения [1]

$$a = y/x = KA,$$

приведены в таблице для сравнения. Как видно, величина K_1 меньше при использовании смеси АПИ-8 с большим числом атомов углерода в углеводородных радикалах ($n_C=20, 25, 30$). В данном случае пониженное значение константы экстракции урана и повышенная степень ассоциации соли амина с сульфатом уранила, по-видимому, вызваны стерическими препятствиями.

Выводы

Выведены уравнения изотерм экстракции урана(VI) из сернокислого раствора смесями изопреноидных аминов и рассчитаны константы экстракции.

Автор благодарна проф. Ю. Г. Фролову за обсуждение и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева Н., Ранг Х., Вийтмаа С. Исследование экстракционных свойств непредельных аминов. 1. Экстракция урана(VI) из сернокислого раствора изопреноидными аминами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 183—188.
2. Тимофеева Н., Ранг Х. Исследование экстракционных свойств непредельных аминов. 3. Экстракционная способность аминов производных изопрена и производных пиперилена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 1, 59—61.
3. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., 1980.
4. Ласкорин Б. Н., Голышко З. Ш., Скороваров Д. И. Экстракция уранилсульфата три-*n*-октиламиноом. — В кн.: Экстракция. М., 1962, вып. 2, 190—198.
5. Ласкорин Б. Н., Зефирова А. П., Скороваров Д. П. Экстракция урана из растворов и пульпы. — Атом. энергия, 1960, 8, 519—529.
6. Фролов Ю. Г. Экстракция и адсорбция из растворов. М., 1965.
7. Фролов Ю. Г. Некоторые общие вопросы экстракции и адсорбции из растворов. — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1964, вып. 54, 40—47.

KÜLLASTUMATA AMIINIDE EKSTRAKTSIOONIOMADUSED

4. Uranüülsulfaadi isoprenoidsete amiinidega ekstraktsiooni isothermid kirjeldus

Artiklis on tuletatud uraan(VI) ekstraktsiooni isothermid võrrandid isopreeni derivaatide primaarsete, sekundaarsete ja tertsiarsete terpenoidsete amiinide segudega ekstraherimisel väävelhappelisel lahuses ja arvatud ekstraktsioonikonstandid.

STUDY OF THE EXTRACTION PROPERTIES OF UNSATURATED AMINES

4. Description of the extraction isotherms of uranyl sulphate with isoprenoid amines

In this paper, equations are deduced of the extraction isotherms of uranium(VI) by extraction from sulphuric acid solution with mixtures of primary, secondary and tertiary terpenoid amines of isoprene derivatives. The extraction constants are calculated.