

Н. ТИМОФЕЕВА, Х. РАНГ, Сирье ВИЙТМАА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

1. ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА(VI) ИЗ СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА ИЗОПРЕНОИДНЫМИ АМИНАМИ

(Представил О. Эйзен)

В производстве душистых веществ, ювеноидов и феромонов способом теломеризации образуются побочные продукты, которые можно использовать после их переработки. В результате реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами по методу К. Лээтса [1] наряду с целевыми продуктами образуются вторичные и третичные терпеноидные (изопреноидные) хлориды. Эти хлориды использовались нами для синтеза аминов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования полученных терпеноидных аминов производных изопрена (АПИ) в качестве экстрагентов.

Известно, что многие длинноцепочечные алкиламины, а также их смеси экстрагируют уран из сернокислых растворов [2-7]. Поэтому представляло интерес исследование экстракционной способности смесей аминов АПИ по отношению к урану, поскольку данные об этом отсутствуют.

Смеси первичных (RNH_2), вторичных (R_2NH) и третичных (R_3N) аминов были получены путем аминирования отдельных фракций вторичных и третичных терпеноидных хлоридов — терпеновых хлоридов ($C_{10}H_{17}Cl$), сесквитерпеновых хлоридов ($C_{15}H_{25}Cl$) и хлоридов высших терпеноидов ($C_{20}H_{33}Cl$, $C_{25}H_{41}Cl$, $C_{30}H_{49}Cl$).

Терпеновые соединения с углеводородными радикалами $R=C_{10}H_{17}^-$ содержали, в основном, следующие вторичные и третичные хлориды: 3-хлор-3,7-диметил-1,6-октадиен, 3-хлор-2,7-диметил-1,6-октадиен и циклический 8-хлор-1-*n*-ментен [8].

Синтезированные смеси аминов с углеводородными радикалами $R=C_{10}H_{17}^-$ содержали, соответственно, 3,7-диметил-1,6-октадиениламин, 2,7-диметил-1,6-октадиениламин и циклический 1-*n*-ментениламин. Амины с углеводородными радикалами $R=C_{15}H_{25}^-$, $C_{20}H_{33}^-$, $C_{25}H_{41}^-$ и $C_{30}H_{49}^-$ имели аналогичные структуры.

Характеристика использованных аминов приведена в табл. 1.

Экстракцию проводили 0,1 М растворами АПИ в керосине и в керосине с добавкой 5 об. % децилового спирта для предупреждения образования эмульсии. Экстрагент предварительно насыщали серной кислотой соответствующей концентрации.

Сравнительная оценка экстракционных свойств аминов при экстракции сульфата уранила часто производится при величине рН 1 [2, 9]. В настоящем исследовании уран экстрагировали из сернокислых растворов при значении рН 1, что соответствует ~0,25 н. раствору серной

Характеристика смесей АПИ

Номер аминов	Число атомов углерода в углеводородном радикале n_c	Состав смеси аминов, %			Средняя молекулярная масса $M_{ср}$	Плотность d_4^{20} , г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}
		RNH ₂	R ₂ NH	R ₃ N			
1	10	30	30	40	249	0,871	1,4846
2	10	23	30	47	263	0,880	1,4881
3	10	—	—	~ 50	308	0,889	1,4928
4	10	—	—	~ 50	321	0,901	1,4910
5	10	25	34	41	324	0,942	1,5058
6	15, (10)*	41	23	36	390	0,897	1,4820
7	15	36	42	22	433	0,870	1,4738
8	20, 25, 30	35	46	19	466	0,858	1,4438
9	15, 20	37	21	42	481	0,878	1,4240

* В скобках указаны фракционные примеси терпеноидных аминов.

кислоты. Для приготовления растворов с переменной концентрацией урана в пределах 0,11—10,45 г/л использовали сульфат уранила.

Опыты проводили в термостатированных делительных воронках, содержащих экстрагент и водный раствор в объемном соотношении $V_{орг} : V_{води} = 1 : 1$. Растворы перемешивали мешалкой при температуре 25°C. Состояние равновесия между органической и водной фазами проверяли по совпадению состава растворов в опытах, проведенных с различной продолжительностью.

Концентрацию урана в водной фазе определяли методом титрования раствором ванадата аммония [10], а в органической — рассчитывали по разности его концентраций в водном растворе до и после экстракции.

Уран реэкстрагировали из органической фазы 10%-ным раствором карбоната натрия.

На рис. 1 показаны изотермы экстракции урана смесями АПИ. На изотермах выделяется участок насыщения с постоянной концентрацией урана в органической фазе.

Характеристиками экстрагентов являются константа экстракции, а также емкость экстрагента при насыщении.

Из рис. 2 видно, что емкость смесей АПИ изменяется с увеличением средней молекулярной массы ($M_{ср}$) от 249 до 481. При этом число атомов углерода в углеводородном радикале (n_c) увеличивается от 10 до 20—30. Зависимость емкости смеси АПИ от средней молеку-

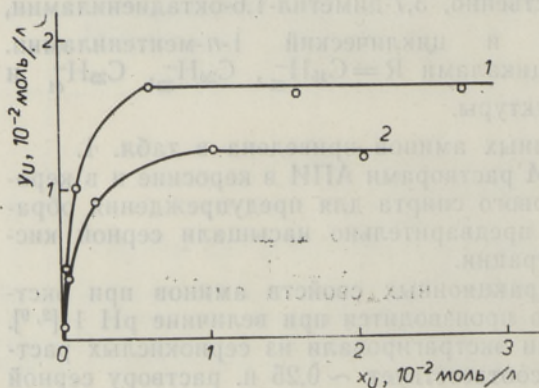
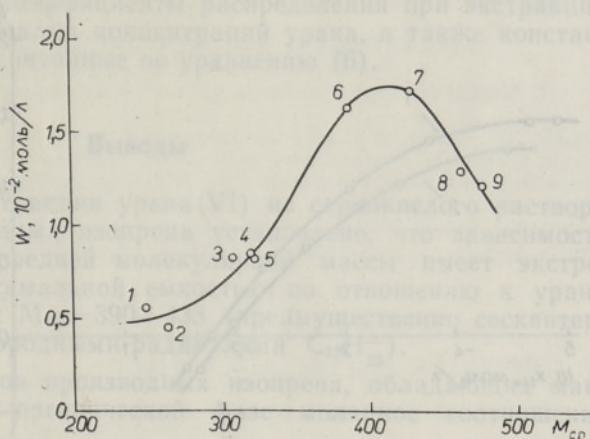


Рис. 1. Изотермы экстракции урана 0,1 М растворами смесей АПИ в керосине: АПИ-7 (1) и АПИ-8 (2). x_u , y_u — концентрации урана в водной и органической фазах соответственно,

Рис. 2. Зависимость емкости 0,1 М растворов АПИ в керосине по отношению к урану от средней молекулярной массы АПИ. Номера точек на графике соответствуют номерам смесей АПИ в табл. 1.



лярной массы имеет экстремальный характер. Максимальной емкостью обладают смеси АПИ, которые характеризуются $M_{cp}=390-433$ и доминирующим $n_c=15$. Емкость 0,1 М растворов АПИ по отношению к урану в максимуме составляет 0,017 моль/л, что соответствует $\sim 75\%$ емкости 0,1 М раствора три-*n*-октиламина в керосине.

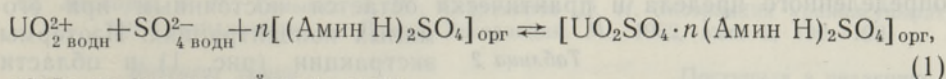
Низкие значения емкости смесей АПИ с M_{cp} от 249 до 324 и с доминирующим $n_c=10$ связаны, по-видимому, с растворимостью экстрагента. Емкость смеси АПИ при большом $n_c=20-30$ уменьшается, вероятно, под влиянием стерических препятствий.

Механизм экстракции сульфата уранила аминами подробно исследован. Многие авторы [5, 6, 11] установили, что сульфатные комплексы содержат уран и амин в соотношении 1:4. Однако по другим данным [2] при экстракции аминами каждый моль урана ассоциируется с 4—6 молями аминов, причем число молей зависит от особенностей амина. Известно также, что при экстракции сульфата уранила раствором сульфата амина в керосине молекулы экстрагента сильно ассоциированы [3].

Согласно полученным данным (рис. 2), при экстракции сульфата уранила смесью АПИ, обладающей максимальной емкостью, отношение числа молей в насыщенной органической фазе $[АПИ]/[U]=6$. Можно полагать, что сульфат уранила экстрагируется ассоциированным сульфатом АПИ.

В литературе показано, что для экстракции микроконцентраций солей металлов ассоциированными солями аминов соблюдаются те же соотношения, что и для экстракции мономерами [3].

Если исходить из общего уравнения экстракции сульфата уранила сульфатом амина [6, 12]



тогда по закону действия масс

$$K = \frac{\{UO_2SO_4 \cdot n[(\text{Амин } H)_2SO_4]\}_{орг} \gamma_{орг}}{[UO_2^{2+}]_{водн} [SO_4^{2-}]_{водн} [(\text{Амин } H)_2SO_4]_{орг}^n (\gamma_{UO_2SO_4}^\pm)^2 \gamma_{(\text{Амин } H)_2SO_4}^n}, \quad (2)$$

где $\gamma_{орг}$ — коэффициент активности комплекса сульфата уранила с сульфатом амина в органической фазе, $\gamma_{(\text{Амин } H)_2SO_4}$ — коэффициент активности сульфата амина в органической фазе, $\gamma_{UO_2SO_4}^\pm$ — средний ионный коэффициент активности сульфата уранила в водной фазе.

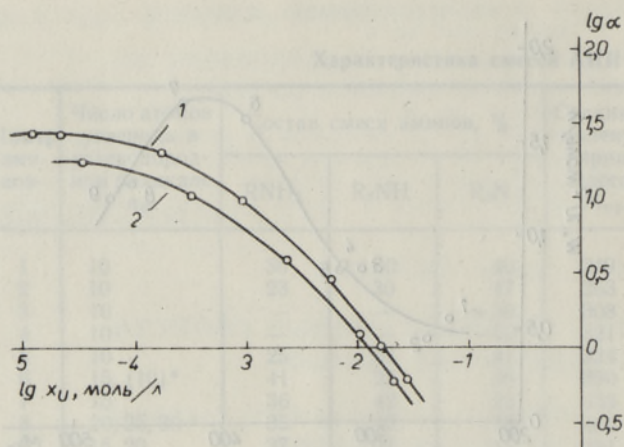


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения урана от его концентрации в водной фазе. Экстрагент — 0,1 М раствор смеси АПИ в керосине: АПИ-7 (1) и АПИ-8 (2).

Принимая коэффициент распределения урана (VI) равным

$$\alpha = \frac{\{UO_2SO_4 \cdot n[(\text{Амин } H)_2SO_4]\}_{\text{орг}}}{[UO_2^{2+}]_{\text{водн}}}, \quad (3)$$

можно представить для него уравнение в виде

$$\alpha = K[SO_4^{2-}]_{\text{водн}}[(\text{Амин } H)_2SO_4]_{\text{орг}}^n \frac{(\gamma_{UO_2SO_4}^\pm)^2 \gamma_{(\text{Амин } H)_2SO_4}^n}{\gamma_{\text{орг}}}, \quad (4)$$

где K — эффективная константа экстракции, n — число ассоциатов молекул соли амина.

При постоянной концентрации ионов SO_4^{2-} и малой концентрации урана в растворах, когда коэффициенты активности постоянны, уравнение (4) имеет вид

$$\alpha = K[(\text{Амин } H)_2SO_4]_{\text{орг}}^n. \quad (5)$$

По данным литературы, при экстракции крупными ассоциатами коэффициент распределения соли металла пропорционален первой степени концентрации экстрагента [3].

Если в уравнении (5) для области малых концентраций урана взять n равным 1, тогда уравнение коэффициента распределения примет вид

$$\alpha = K[(\text{Амин } H)_2SO_4]. \quad (6)$$

Из рис. 3 видно, что с уменьшением концентрации урана в водной фазе коэффициент распределения урана ($\alpha = y_u/x_u$) увеличивается до определенного предела и практически остается постоянным при его малых концентрациях. Изотермы экстракции (рис. 1) в области малых концентраций урана имеют вид прямых линий, что также подтверждает постоянство коэффициента распределения урана.

Таблица 2
Константы экстракции (K) и коэффициенты распределения урана (α) между 0,25 н. раствором серной кислоты и 0,1 М растворами АПИ в керосине

Номер ами-нов	n_c	α	K
7	15	32,0	320
8	20, 25, 30	19,5	195

Это позволяет экстраполировать значение коэффициента распределения близко к нулевому значению концентрации урана в водной фазе — в т. н. область Генри.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения при экстракции смесями АПИ в области малых концентраций урана, а также константы экстракции урана, рассчитанные по уравнению (6).

Выводы

1. При исследовании экстракции урана(VI) из сернокислого раствора смесями аминов производных изопрена установлено, что зависимость емкости этих смесей от средней молекулярной массы имеет экстремальный характер. Максимальной емкостью по отношению к урану обладают смеси аминов с $M_{\text{ср}} = 390-433$ (преимущественно сесквитерпеновые амины с углеводородными радикалами $C_{15}H_{25}$).
2. При насыщении аминов производных изопрена, обладающих максимальной емкостью, в органической фазе молярное соотношение $[АПИ]/[U] = 6$.

Авторы благодарны проф. Ю. Г. Фролову за обсуждение и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В. Способ получения терпеновых и сесквитерпеновых галогенпроизводных и их гомологов. Авт. свид. СССР № 105428. — Бюл. изобрет., 1957, № 3.
2. Колман, Браун, Мур, Аллен. Соли аминов как экстрагенты урана и других металлов. — В кн.: Труды Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958. Избр. докл. иностранных ученых. М., 1959, 7, 352—368.
3. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., 1980.
4. Справочник по экстракции, т. 2. Межов Э. А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. М., 1977, 159—168.
5. Sato, T. The extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by long-chain aliphatic amines. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, 30, 1065—1074.
6. Звягинцев О. Е., Фролов Ю. Г., Судариков Б. Н. О механизме экстракции три- и ди-*n*-октиламинами сульфатов четырех- и шестивалентного урана. — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1964, вып. 47, 134—139.
7. Floh, B., Abrao, A., Calmon Costa, E. Amine extraction of uranium, molybdenum and vanadium from acid leach liquors. — In: The Recovery of Uranium. Proc. of a Symposium on the Recovery of Uranium from Its Ores and Other Sources Organized by the Intern. Atomic Energy Agency and Held in São Paulo, 1970. Vienna, 1971, 267—285.
8. Лээтс К. В., Каал Т. А., Калья И. А., Кудрявцев И. Б., Мукс Э. А., Тали М. А., Тенг С. Э., Эрм А. Ю. К изучению ионно-каталитической теломеризации. V. Определение изомерного состава фракции C_{10} теломера изопрена с его гидрхлоридами. — Ж. орган. химии, 1974, 10, 159—161.
9. Ласкорин Б. Н., Зефиоров А. П., Скороваров Д. И. Экстракция урана из растворов и пульпы. — Атом. энергия, 1960, 8, 519—529.
10. Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В., Елинсон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В. Уран. Методы его определения. М., 1964, 189.
11. Deptula, C., Minc, S. Uranium(VI) extraction from sulphuric acid solutions with tri-*n*-octylamine solutions in benzene and carbon tetrachloride. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, 29, 221—227.
12. Ласкорин Б. Н., Голышко З. Ш., Скороваров Д. И. Экстракция уранилсульфата три-*n*-октиламиноом. — В кн.: Экстракция. М., 1962, вып. 2, 190—198.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/IV 1982

KÜLLASTUMATA AMIINIDE EKSTRAKTSIOONIOMADUSED

1. Uraan(VI) ekstraheerimine väävelhappe lahusest isoprenoidsete amiinidega

Artiklis on käsitletud uraani ekstraheerimist isoprenoidsete (terpeen-sete, seskviterpeen-sete ja kõrgemate terpenoidsete) amiinidega. Ekstrahentidena kasutati primaarsete, sekun-daarsete ja tertsiaarsete amiinide segu. Katsetest ilmnes, et isoprenoidsete amiinide mahu-tavuse sõltuvus keskmisest molekulmassist on ekstremaalse iseloomuga. Maksimaalne mahutavus uraani suhtes on amiinide segudel, mille keskmine molekulmass on 390—433 (peamiselt seskviterpeensed amiinid süsivesinikradikaaliga $C_{15}H_{25}$).

N. TIMOFEYEVA, H. RANG, Sirje VIITMAA

STUDY OF THE EXTRACTION PROPERTIES OF UNSATURATED AMINES

1. Extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solution with isoprenoid amines

In the paper the study results on the extraction of uranium with isoprenoid — terpenic, sesquiterpenic and higher amines are presented. The extractants consisted of the mixtures of primary, secondary and tertiary terpenoid amines.

The dependence of the loading capacity on the mean molecular mass is of an extreme character. The loading capacity with respect to uranium is highest for the mixtures of amines with a molecular mass of 390—433 (mainly sesquiterpenic amines with hydrocarbon radicals $C_{15}H_{25}$).