

УДК 544.344

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ

Красноперова А.П., Ткаченко В.В., Юхно Г.Д.

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: alla.p.krasnoporova@univer.kharkov.ua*

Изучены условия образования двухфазных систем H_2O – полиэтиленгликоль (ПЭГ) – $(NH_4)_2SO_4$ в зависимости от молекулярной массы ПЭГ (3000, 4000 и 6000), температуры и концентрации серной кислоты. Установлено, что с ростом молекулярной массы ПЭГ область гетерогенности расширяется и уменьшается количество полимера, необходимое для получения гетерогенной системы. Обнаружено, что с увеличением концентрации серной кислоты в системе область гетерогенности уменьшается. Показано, что расширение области гетерогенности для систем вода – ПЭГ – соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ – вода.

Ключевые слова полиэтиленгликоль, двухфазные системы, сульфат аммония, высаливание, фазовое равновесие, фазовая диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития радиохимии одной из основных проблем является проблема обращения с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами различных производств. Низкие содержания радионуклидов, большое количество других элементов обуславливает необходимость их предварительного концентрирования и разделения [1]. Для этих целей широко применяют экстракционные методы. Однако, используемые органические растворители, как правило, токсичны, пожароопасны и дорогие.

Поэтому поиск новых экстракционных систем для выделения и разделения радионуклидов является одной из важнейших научных и практических задач радиохимии.

Новые системы должны быть столь же эффективными, как традиционные, и в то же время более экологически безопасными, не содержать токсичных экстрагентов и растворителей («зеленая экстракция»), а отработанные растворы должны легко перерабатываться или уничтожаться.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый метод экстракции радионуклидов в системах с двумя несмешивающимися водными фазами [2–4]. Гетерогенность достигается благодаря тому, что в систему вводится водорастворимый полимер и неорганическая соль – фазообразователь. В результате система расслаивается на две фазы, одна из которых содержит преимущественно полимер, вторая – преимущественно фазообразующую соль.

К таким водорастворимым полимерам относятся полиэтиленгликоли (ПЭГ). По своей химической природе полиэтиленгликоли – это неионогенные линейные

полиэфиры с концевыми гидроксильными группами ($\text{HOCH}_2\text{--}[\text{--CH}_2\text{OCH}_2\text{--}]_n\text{--CH}_2\text{OH}$), поэтому свойства полиэтиленгликолей как экстрагентов близки к свойствам низкомолекулярных простых эфиров и спиртов [5–9].

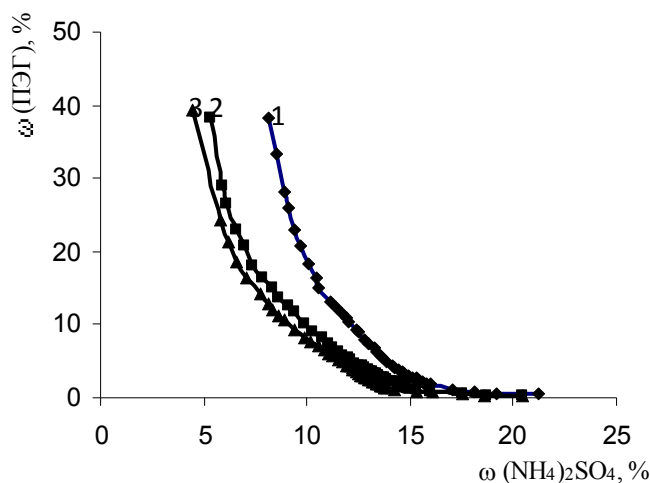
Целью настоящей работы было изучение условия образования гетерогенных систем в водных растворах ПЭГ различных молекулярных масс при их высаливании сульфатом аммония при 298, 308 и 318 К. Исследовано также влияние различных концентраций H_2SO_4 (0; 0,5; 1,0 и 1,5 моль/дм³) на фазовое расслоение в системах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования использовали ПЭГи с молекулярными массами 3000, 4000 и 6000 фирмы «Loba Chemie» и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (квалификации х.ч.) в качестве соли – высаливателя. Условия образования гетерогенных систем в водно-солевых растворах ПЭГ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ изучали методом титрования водного раствора полимера раствором соли до точки помутнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количественной характеристикой фазообразования является фазовая диаграмма [10]. Разделение фаз происходит лишь в том случае, если концентрация полимера и соли превышают определенную критическую величину, в то время как другие смеси, соответствующие более низким концентрациям, дают гомогенный раствор. Сплошная кривая, отделяющая двухфазную область от однофазной получила название бинодали.



1 – ПЭГ-3000; 2 – ПЭГ-4000; 3 – ПЭГ-6000

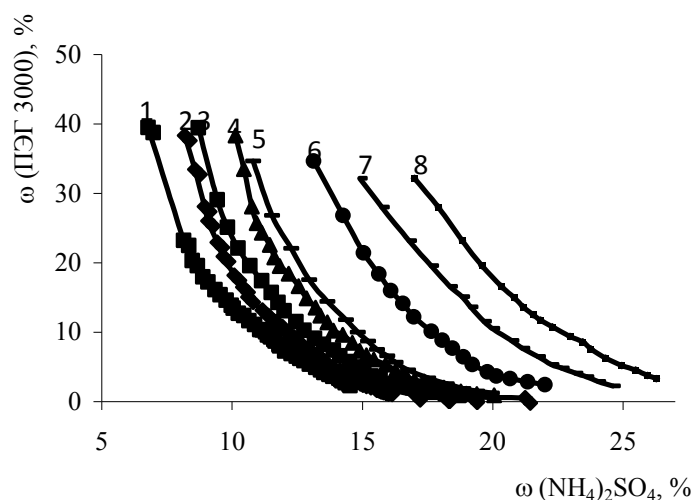
Рис. 1. Фазовые диаграммы систем H_2O – ПЭГ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 298 К.

Анализ фазовых диаграмм (рис. 1) показал, что с увеличением молекулярной массы гликоля область гетерогенности расширяется, т.е. чем выше молекулярная

масса полимера, тем ниже тем ниже его концентрация, требуемая для получения гетерогенной системы и, чем больше различие в молекулярных массах двух смешивающих веществ, тем более ассиметричной становится бинадаль [10].

Это указывает на то, в данных системах фазовое разделение происходит вследствие образования в растворе двух несмешивающихся структур – гидратированных молекул полимера и анионов соли. При одном и том же количестве молекул, более длинная полимерная цепь гидратирована большим числом молекул воды, чем полимер с меньшим значением молекулярной массы. В результате в растворе становится меньше молекул свободного растворителя, разделяющих между собой эти несмешивающиеся структуры, что и приводит к более раннему фазовому разделению. По всей видимости это эффект должен проявляться тем отчетливей, чем выше концентрация обоих компонентов что и наблюдается при сравнении соответствующих диаграмм.

Так как экстракция многих радионуклидов производится из кислых сред, нами изучено влияние различных концентраций H_2SO_4 на фазовое разделение в в системах.



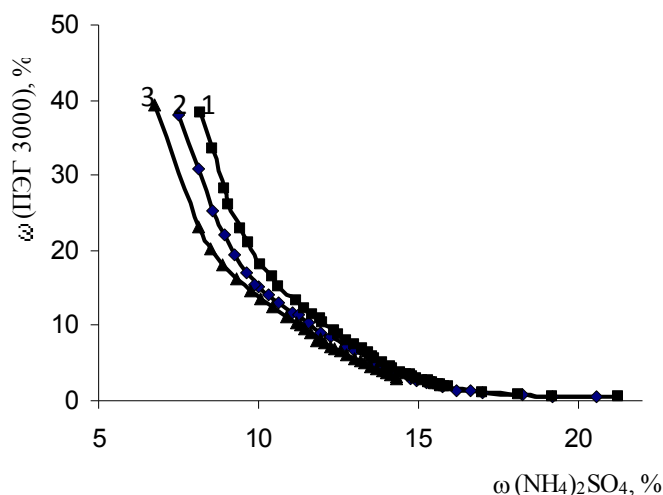
- | | |
|--|--|
| 1 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ (298 K); | 2 – H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ (318 K); |
| 3 – H_2SO_4 (0.5 моль/дм ³) (298 K); | 4 – H_2SO_4 (0.5 моль/дм ³) (318 K); |
| 5 – H_2SO_4 (1.0 моль/дм ³) (298 K); | 6 – H_2SO_4 (1.0 моль/дм ³) (318 K); |
| 7 – H_2SO_4 (1.5 моль/дм ³) (298 K); | 8 – H_2SO_4 (1.5 моль/дм ³) (318 K) |

Рис. 2. Влияние кислотности раствора на фазовое разделение в системах H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 .

На Рис. 2 показано влияние концентрации серной кислоты на фазовое разделение для системы H_2O – ПЭГ-3000 – $(NH_4)_2SO_4$. Для систем H_2O – ПЭГ-4000 – $(NH_4)_2SO_4$ и H_2O – ПЭГ-6000 – $(NH_4)_2SO_4$ это влияние аналогично.

Для изученных систем увеличение концентрации серной кислоты приводит к сужению области гетерогенности. По-видимому, это связано с образованием в кислой среде гидросульфат-ионов, которые являются менее эффективными высаливателями, чем сульфат-ионы [11].

Одним из факторов, влияющим на фазовые разделения в системах, является температура. Нами были изучены фазовые равновесия в исследуемых системах при температурах 298, 308 и 318 К.



1 – H₂O – ПЭГ-3000 – (NH₄)₂SO₄ (298 К); 2 – H₂O – ПЭГ-3000 – (NH₄)₂SO₄ (308 К);
3 – H₂O – ПЭГ-3000 – (NH₄)₂SO₄ (318 К)

Рис. 3. Влияние температуры раствора на фазовое разделение в системах H₂O – ПЭГ-3000 – (NH₄)₂SO₄.

С ростом температуры (рис. 3) область гетерогенности расширяется. Известно, что при повышенных температурах в водных растворах полиэтиленгликолей образуются двухфазные системы с двумя критическими точками – верхней критической точкой (ВКТ) и нижней критической точкой (НКТ) [12]. Наличие ВКТ является следствием действия ван-дер-ваальсовых сил. Вопрос же о системах с (НКТ) более сложен. Так авторами [13] при измерении осмотических коэффициентов бинарных систем ПЭГ – вода осмометрическим методом обнаружено, что для бинарных систем с НКТ при повышении температуры характерно расширение двухфазной области, что и наблюдается для изученных нами систем. Следовательно, расширение области гетерогенности для систем вода – ПЭГ– соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ– вода, а именно энтропийными факторами (атермическим эффектом и структурной перестройкой системы).

ВЫВОДЫ

1. С ростом молекулярной массы гликоля область равновесия двух жидких фаз расширяется;
2. С увеличением концентрации серной кислоты уменьшается область гетерогенности;
3. Расширение области гетерогенности для систем вода–ПЭГ–соль с ростом температуры обусловлено особенностями двухфазной бинарной системы ПЭГ–вода.

Список литературы

1. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии / Б.Ф. Мясоедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С.64–67.
2. Молочникова Н.П. Экстракция комплексов актиноидов с фосфорвольфрамат-ионами в двухфазной системе на основе полиэтиленгликоля / Н.П. Молочникова, В.Я. Френкель, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1989. – Т. 31, № 3. – С.65–69.
3. Молочникова Н.П. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах / Н.П. Молочникова, В.М. Шкинев, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, № 5. – С.385–397.
4. Зварова Т.И. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля / Т.И. Зварова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков, Ю.А. Золотов // Доклады АН СССР. – 1983. – Т. 273, № 1. – С. 107–110.
5. Красноперова А.П. ЯМР 1H и ИК спектры растворов полиэтиленгликолей / А.П. Красноперова, Ю.Н. Суков, Н.С. Пивненко // Журн. общей химии. – 1995. – Т.65, вып.12. – С. 2053–2058.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори – М. : Мир, 1971. – 320 с.
7. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / [Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк]. – К. : Наук. думка, 1982. – 296 с.
8. Heymann V. Elastic properties of poly(ethylene-glycol) studied by molecular dynamics stretching simulation / V. Heymann, H. Grubmüller // Chem. Phys. Lett.. – 1999. – V. 307. – P. 425–432.
9. Atomic structure of solid and liquid polyethylene oxide / J.A. Johnson, M.L. Saboungi, D.L. Price, S. Ansell // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 109, № 16. – P. 7005–7010.
10. Альберстон П.О. Разделение клеточных частиц и макромолекул / П.О. Альберстон – М. : Мир, 1974. – 318 с.
11. Нифантьева Т.И. Двухфазные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей / Т.И. Нифантьева, В. Магоушова, З. Адамцова, В.М. Шкинев // Высокомолекулярные соединения. – 1989. –Т. 31(A), № 10. – С.2131–2135.
12. Бектуров Е.А. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах / Е.А. Бектуров, З.Х. Бакауова– Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. – 149 с.
13. Розен А.М. Вопросы фазообразования при экстракции металлов в системах полиэтиленгликоль–неорганическая соль–вода. 2. Бинарная система полиэтиленгликоль–вода / А.М. Розен, А.М. Сафиулина, В.М. Шкинев, В.П. Николаев // Радиохимия. – 2002. – Т.44, № 3. – С. 245–247.

Красноперова А.П. Нетрадиційні екстракційні системи / А.П. Красноперова, В.В. Ткаченко, Г.Д. Юхно // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 132-137.

Теоретично та експериментально показано можливість використання закономірностей утворення Вивчено умови утворення двофазних систем H₂O – поліетиленгліколь (ПЕГ) – (NH₄)₂SO₄ в залежності від молекулярної маси ПЕГ (3000, 4000 і 6000), температури і концентрації сірчаної кислоти. Встановлено, що з ростом молекулярної маси ПЕГ область гетерогенності розширюється і

зменшується кількість полімеру, необхідне для отримання гетерогенної системи. Виявлено, що зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти в системі область гетерогенності зменшується. Показано, що розширення області гетерогенності для систем вода-ПЕГ-сіль із зростанням температури обумовлено особливостями двофазної бінарної системи ПЕГ-вода (атермічним ефектом і структурною перебудовою системи).

Ключові слова: поліетиленгліколь, двофазні системи, сульфат амонію, висолювання, фазова рівновага, фазова діаграма.

Krasnoperova A.P. Alternative extraction system / A.P. Krasnoperova, V.V. Tkachenko, G.D. Yukhno
// Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 132-137.

The conditions for the formation of two-phase systems H_2O – polyethylene glycol (PEG) – $(NH_4)_2SO_4$ as a function of molecular weight PEG (3000, 4000 and 6000), temperature and concentration of sulfuric acid. It is established that with increasing molecular weight PEG expanding area of heterogeneity and reduced amount of polymer required to obtain a heterogeneous system. It was found that with increasing concentration of sulfuric acid in the heterogeneity of the region decreases. It is shown that the expansion of the heterogeneity of systems for water-PEG-salt with increasing temperature due to the peculiarities of the two-phase binary system PEG-water (athermal effect, and the restructuring of the system).

Keywords: polyethylene glycol, two-phase systems, ammonium sulfate, salting out, phase equilibrium, phase diagram.

Поступила в редакцію 15.09.2011 г.