

УДК 661.7

## Исследование

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ

### «ВОДНЫЙ РАСТВОР-ТРИБУТИЛФОСФАТ-ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА»

Д.В. Кузьмин\*, В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков

*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42<sup>1</sup>*

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

*При исследовании экстракции галогенов растворами трибутилфосфата (ТБФ) из растворов различного состава нами найден новый гетерогенный окислитель - система «трибутилфосфат-НСЮ». Он может быть использован для проведения окислительно-восстановительных реакций в гидрометаллургических процессах, в том числе и связанных с экстракцией цветных и редких металлов. В настоящей работе рассмотрены окислительно-восстановительные свойства этого реагента.*

*Органические растворы хлорноватистой кислоты в ТБФ устойчивы и обладают высокой окислительной активностью, что позволяет рекомендовать их для проведения гетерофазного окисления компонентов водной фазы.*

*Ключевые слова: хлорноватистая кислота, экстракция, ТБФ.*

Перечень активных окислителей с высоким потенциалом окисления, пригодных для решения технологических задач, достаточно ограничен. Наиболее часто в гидрометаллургии используют перекись водорода, перманганат калия, хлор, бихроматы. Выбор окислителя определяется конкретными системами и решаемыми задачами. Нередко одним из требований, предъявляемых к реагенту-окислителю, наряду с его химической активностью, является сохранение чистоты технологического раствора. Это, в частности, существенно ограничивает применение таких эффективных реагентов, как перманганат, бихромат, хлор или его кислородные соединения и т.п. При исследовании

экстракции галогенов растворами трибутилфосфата (ТБФ) из растворов различного состава нами найден новый гетерогенный окислитель - система «трибутилфосфат -НСЮ». Он может быть использован для проведения окислительно-восстановительных реакций в гидрометаллургических процессах, в том числе и связанных с экстракцией цветных и редких металлов. Повышенная устойчивость комплексов хлорноватистой кислоты с различными органическими эфирами и кетонами известна. Предложены процессы получения хлоргидринов с их использованием [1-2]. В настоящей работе рассмотрены окислительно-восстановительные свойства этого реагента.

\* Corresponding author E-mail address: kuzmin-dv@mail.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

### Экспериментальная часть

В работе использовали органические растворители – толуол, гептан квалификации “х.ч.”, трибутилфосфат (техн.) (ТБФ), который очищали перегонкой в вакууме. Трибутилфосфат и гептан, используемые для исследований, предварительно смешивали с молекулярным бромом (до концентрации 0,1-0,2 М), выдерживали 1-2 часа, затем бром отмывали 1 М раствором гидроксида натрия, а органическую фазу перегоняли (ТБФ в вакууме).

Раствор хлорноватистой кислоты в 80 % растворе трибутилфосфата получали путем продувки через эмульсию раствора ТБФ в водном 2 М растворе щелочи в течение 3 часов. Концентрация полученного органического раствора хлорноватистой кислоты после полной отдувки хлора составила 1,2 М. Хлор получали электрохимическим методом разложения раствора хлорида натрия.

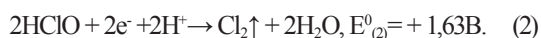
Экстракцию хлора и хлорноватистой кислоты проводили в делительных воронках при температуре 20-22 °С и времени перемешивания водной и органической фаз 3-5 минут. Установлено, что этого времени достаточно для установления равновесия. Извлечение проводили при соотношении объемов водной и органической фаз, равном 1:1.

Концентрацию хлора в водной фазе оценивали титрованием соответствующих аликвот тиосульфатом в присутствии крахмала после добавления КJ. Для оценки концентрации галогена в органической фазе аликвоту раствора помещали в химический стаканчик, добавляли при перемешивании на магнитной мешалке раствор КJ, затем толуол и титровали выделяющийся йод раствором тиосульфата до обесцвечивания в присутствии крахмала. Концентрацию хлорноватистой кислоты в водной и органической фазе определяли аналогичным образом при подкислении растворов соляной кислотой.

Электродный потенциал измеряли с использованием платинового электрода относительно каломельного ( $E_{\text{кэл}} = 0,268$  В относительно водородного электрода).

### Результаты и обсуждения

Сама хлорноватистая кислота является очень активным окислителем. Процесс окисления с ее участием может протекать по различным реакциям:



Наибольший практический интерес представляет реакция (2). В этом процессе реализуется более высокий окислительный потенциал системы и раствор не загрязняется хлорид-ионом, что весьма важно для многих гидрометаллургических производств.

Реализовать на практике оба процесса весьма сложно из-за неустойчивости хлорноватистой кислоты в водных растворах. Стабилизация же этого окислителя органическими электронодонорами создает возможности ее практического использования. Наибольший интерес для этого представляет ТБФ, поскольку он широко используется в гидрометаллургии в качестве экстрагента, химически стоек, относительно дешев и имеет еще ряд преимуществ по сравнению с другими органическими реагентами.

Трибутилфосфат экстрагирует HClO с высокими коэффициентами распределения. Изотерма экстракции для 80 % ТБФ в пределах 0-0,3М HClO в органической фазе имеет линейный вид. Коэффициент распределения в этих условиях близок 33-35. Экстракты устойчивы в течение длительного времени, в отличие от водных растворов HClO. Электронные спектры для растворов HClO в воде и ТБФ достаточно близки.

Зависимость логарифма коэффициентов распределения  $\text{HClO}$  от логарифма свободной концентрации ТБФ, как и изотерма, линейна, а тангенс ее угла наклона близок к 1 в широком диапазоне концентраций трибутилфосфата (рис. 1). Это свидетельствует об образовании моносольвата  $L^* \text{HClO}$  по реакции (3):



Здесь и далее подстрочные индексы (о) и (в) обозначают принадлежность компонента к органической или водной фазам.

Соответственно, для константы равновесия этого процесса получаем выражение (4), а для коэффициентов распределения - (5) и (6).

$$K_{(3)} = C_{\text{HClO}(о)} / (C_{L(о)} * C_{\text{HClO}(в)}), \quad (4)$$

$$D_{\text{HClO}} = C_{\text{HClO}(о)} / C_{\text{HClO}(в)} = K_{(3)} * C_{L(о)}, \quad (5)$$

$$\lg D_{\text{HClO}} = \lg K_{(3)} + \lg C_{L(о)}. \quad (6)$$

Из приведенных данных (рис. 1) находим величину константы распределения для реакции экстракции хлорноватистой кислоты трибутилфосфатом -  $\lg K_{(3)} = 1,1$ .

Величина константы остается практически постоянной при изменении концентрации ТБФ более чем на порядок.

При оценке окислительного потенциала гетерогенной системы необходимо учитывать величины констант экстракции как окислителя, так и его восстановленной формы. В этой связи изучено экстракционное распределение хлора в системах с ТБФ и растворителем – гептаном.

Для гептана процесс экстракции описывается простым физическим распределением галогена по реакции (7):



$$K_{(7)}(\text{Cl}_2) = C\text{Cl}_{2(о)} / C\text{Cl}_{2(в)}. \quad (8)$$

Тем не менее в системе «гептан – вода» зависимость распределения хлора имеет степенной характер и, по мере убывания содержания

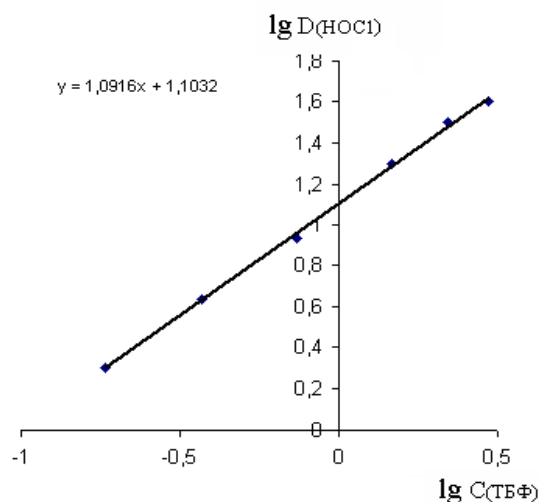


Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения хлорноватистой кислоты от логарифма концентрации ТБФ

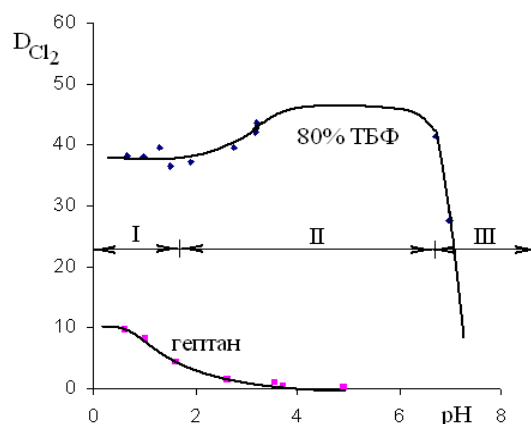
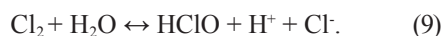


Рис. 2. Зависимость экстракции активного хлора гептаном и 80 %-ным раствором ТБФ в гептане

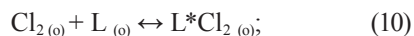
хлора в водной фазе, его концентрация в органической фазе стремится к нулю. Это обусловлено гидролизом галогена по реакции (9):



Соответственно, при подщелачивании раствора величина коэффициентов распределения хлора быстро снижается из-за сдвига равновесия вправо, в сторону образования хлорноватистой кислоты, которая не экстрагируется гептаном (рис. 2).

Подкисление раствора сдвигает равновесие реакции (9), наоборот, влево, и изотерма экстракции хлора приобретает линейный вид. Тангенс угла наклона изотермы соответствует константе равновесия процесса (7) и равен  $13 \pm 3,9$ .

Извлечение хлора в присутствии ТБФ усиливается за счет образования непрочных сольватов хлора и ТБФ по реакции (10):



$$\beta_1 = [\text{L}^*\text{X}_{2(\text{o})}]/[\text{X}_{2(\text{o})}] \cdot [\text{L}_{(\text{o})}]. \quad (11)$$

По данным анализа распределения хлора из кислых растворов оценена величина  $\beta_1$ . Она составила  $\beta_1(\text{Cl}_2) = 1,0 \pm 0,1$ .

В отличие от гептана, экстракция активного хлора трибутилфосфатом по мере роста pH раствора не только не снижается, но даже несколько усиливается вплоть до pH близких к 6 (рис. 2). Это обусловлено гидролизом хлора [3] и извлечением раствором ТБФ хлорноватистой кислоты. При этом в водной фазе остается хлорид-ион, образующийся в результате реакции диспропорционирования (9).

Область pH экстракции активного хлора ТБФ можно условно разделить на 3 участка: I – экстракции молекулярного хлора; II – экстракции HClO; III – реэкстракции HClO с образованием NaClO.

С учетом полученных данных рассмотрены различные пути получения растворов ТБФ, насыщенных HClO. Это является достаточно непростой задачей из-за неустойчивости хлорноватистой кислоты в водных растворах. Наиболее эффективным способом сольват можно получить продувкой стехиометрического количества хлора через эмульсию трибутилфосфата и раствора гидроокиси натрия. В результате гидролиза хлора образуется раствор хлорида натрия и сольват HClO с трибутилфосфатом.

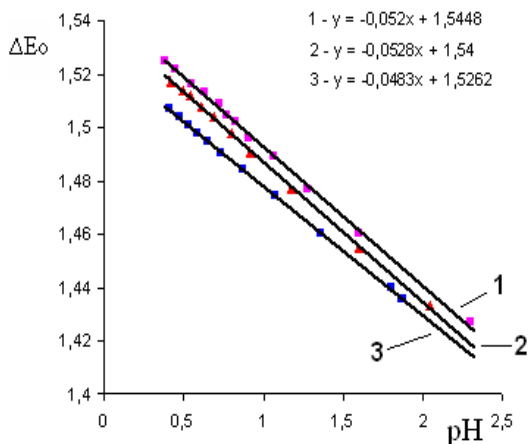


Рис. 3. Зависимость электродного потенциала системы «водный раствор -ТБФ-НОСl» относительно водородного электрода от pH раствора  
 1 –  $C(\text{Cl}_2) = 0,1 \text{ M}$ ,  $C(\text{HClO}) = 0,5 \text{ M}$   
 2 –  $C(\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ M}$ ,  $C(\text{HClO}) = 0,5 \text{ M}$   
 3 –  $C(\text{Cl}_2) = 0,3 \text{ M}$ ,  $C(\text{HClO}) = 0,5 \text{ M}$

Исследованы окислительные свойства системы «водный раствор -ТБФ- HClO» в зависимости от pH водного раствора. Для подкисления раствора использовали серную кислоту. На рис. 3 представлены данные по изменению окислительного потенциала исследуемой системы относительно нормального водородного электрода при изменении pH раствора от 2,4 до 0,4 при различных соотношениях окислителя ( $\text{L}^*\text{HClO}$ ) и восстановленной формы – хлора в органической фазе ( $\text{L}^*\text{Cl}_2$ ).

Как видно из приведенных данных (рис. 3), окислительный потенциал гетерогенной системы очень высок и возрастает при переходе к кислым растворам, составляя для нулевого значения pH раствора (по данным экстраполяции зависимостей) от 1,52 до 1,54.

Для однофазной системы, согласно уравнению Нернста, изменение потенциала окислительной реакции запишется в виде соотношения (12). Для двухфазной системы уравнение имеет более сложный вид, в котором учитывается межфазное распределение

окислителя (HClO) и его восстановленной формы (Cl<sub>2</sub>). При постоянной концентрации ТБФ и малых концентрациях хлора в органической фазе уравнение также близко к линейному и имеет вид (13):

$$\Delta E^0 = E^0 + 0,059/2 * \lg(a_{\text{HClO}}^2/a_{\text{Cl}_2}) - (0,059/2) * \text{pH}; \quad (12)$$

$$\Delta E^0 = \text{const} + 0,059/2 * \lg(C_{\text{HClO}(o)}^2/(C_{\text{Cl}_2(o)} - (0,059/2) * \text{pH}). \quad (13)$$

Величина const в уравнении (13) определяется соотношением констант распределения восстановленной формы окислителя (Cl<sub>2</sub>) к окислителю (HClO) и концентрацией ТБФ.

Соответственно, с ростом кислотности раствора окислительный потенциал рассматриваемой гетерогенной системы увеличивается, а повышение концентрации хлора приводит к его снижению.

Предложены и исследованы новые технологические процессы с применением исследованной системы.

Таким образом, органические растворы хлорноватистой кислоты в трибутилфосфате устойчивы и обладают высокой окислительной активностью, что позволяет рекомендовать их для проведения гетерофазного окисления компонентов водной фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ по ведущим научным школам НШ-2149.2008.3.*

#### Список литературы

1. Бикбулатов И.Х. Безотходное производство хлоргидринов. - М.: Химия, 2000.
2. Ошин Л.А. Производство синтетического глицерина. - М., 1974. - 192 с.
3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. - М.: Химия, 1995. - 432 с.

## Investigation of Redox Properties of the System "Water Solution-Tributylphosphate-Hypochlorous Acid"

**Dmitry V. Kuzmin, Vladimir I. Kuzmin and Gennady L. Pashkov**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,  
42 K. Marx, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

*New heterogeneous oxidant – the system "TBP-HClO" was found during the investigation of the halogen extraction by TBP from the solutions of different composition. It can be used for providing redox reactions in hydrometallurgical processes, including the extraction of non-ferrous and rare metals. In this work redox properties of this reagent are considered.*

*Organic solutions of hypochlorous acid in TBP are stable and they have high oxidative activity, that allows to recommend them for providing heterogeneous oxidation of water phase components.*

*Key words: hypochlorous acid, extraction, TBP.*